

# **UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA DE MATERIALES



## **TESIS DOCTORAL**

**Efectos de la radiación en materiales cerámicos para fusión.  
La luminiscencia como herramienta de caracterización y diagnóstico**

**MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTORA**

**PRESENTADA POR**

**Marta Malo Huerta**

Directores

Eric R. Hodgson  
Alejandro Morono Guadalajara

**Madrid, 2014**

**Efectos de la radiación en materiales cerámicos  
para fusión. La luminiscencia como herramienta  
de caracterización y diagnóstico.**

Marta Malo Huerta

Tesis dirigida por:

Dr. Eric R. Hodgson

Dr. Alejandro Morono Guadalajara



**A mi padre**





## **-- Agradecimientos --**

Me gustaría agradecer en este espacio el esfuerzo de todas aquellas personas que han ayudado a la realización de este trabajo:

En primer lugar quiero agradecer a mis directores de tesis, Alejandro Moroño, y Eric Hodgson, el haberme iniciado en la investigación científica, además de su dedicación, orientación y paciencia. A Javier Valle y Francisco Jiménez, de quienes he aprendido tanto durante este tiempo, agradezco de manera muy especial su ayuda, consejos, apoyo y sobre todo su buen humor inquebrantable. Gracias a los cuatro por estos años en un ambiente de trabajo inmejorable, que pienso difícilmente se pueda encontraren otro lugar. Reitero mi agradecimiento a Eric, sin cuya ayuda la realización de esta tesis no habría sido posible, por dedicarme gran parte de su tiempo en su apretada agenda.

Mi reconocimiento al CIEMAT, donde se ha gestado de principio a fin esta tesis doctoral, y a todas las personas que, desde distintos departamentos, la han hecho posible. En especial, a mis compañeros del grupo de Materiales para Fusión que directa o indirectamente han contribuido a que este trabajo llegue a su fin.

A Monstserrat Martín, por su ayuda en la preparación de las muestras.

A Teresa Hernández, por su valiosa aportación y ayuda desde el primer momento.

A Juan Manuel García, por echar una mano cuando ha hecho falta, y por estar siempre ahí.

A Marina Verdú y Fernando Sánchez por su contribución en las medidas con los equipos SIMS y SEM-EDX.

Así mismo, agradezco la colaboración del grupo de Microscopía y Análisis de Superficie, y de los compañeros del Taller de Materiales para Fusión del CIEMAT, sin cuyo trabajo no habría sido posible el desarrollo experimental de esta tesis.

A José Luis Vicent, Catedrático de Física en la Universidad Complutense de Madrid, he de agradecer su atención, disponibilidad y ayuda en labores de tutela académica.

Por supuesto, a mi madre, a mi hermano y a Guillermo quienes, a pesar de no entender muy bien lo que he escrito, con más ilusión esperan que ‘lea’ mi tesis. Debo destacar además la gran labor de ‘editor’ que ha desempeñado Guillermo y que ha evitado que definitivamente ‘pierda los papeles’.

A todos... ¡gracias!



## -- Prólogo --

En los últimos años, y dentro del departamento de Materiales para Fusión del Ciemat, la actividad del laboratorio del acelerador de electrones ‘Van de Graaff’ ha estado dirigida al estudio de propiedades ópticas y eléctricas de materiales aislantes durante irradiación. Con electrones de 2 MeV y tasas de dosis de hasta  $\sim 10$  kGy/s,  $10^{-8}$  dpa/s es posible emular el efecto de la ionización y desplazamiento en el volumen, mientras que para el estudio de efectos superficiales se dispone de un implantador de iones de 60 kV. En ambas instalaciones se han desarrollado sistemas de medida de radio e ionoluminiscencia respectivamente, con lo que es posible la realización de estudios paralelos de luminiscencia y conductividad eléctrica durante irradiación.

Materiales cerámicos tales como  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y SiC, por su elevada resistencia a la radiación y a las altas temperaturas, se emplearán en los futuros reactores de fusión desempeñando diversas funciones, entre las que destaca la de aislante eléctrico en el caso de la alúmina. El SiC se propone tanto como material estructural como funcional en aplicaciones en el *blanket*. Ambos materiales, además de ver afectadas sus propiedades, emiten luz bajo un campo de radiación. Esta luminiscencia proporciona información sobre la red del sólido y sus defectos, tanto los presentes inicialmente como aquellos producidos por la radiación.

Para la realización de este trabajo, el efecto de la radiación ionizante en la conductividad eléctrica en volumen del SiC, parámetro fundamental a considerar por el tipo de aplicaciones que se le proponen en fusión, ha sido analizada en función de dosis y temperatura, y se han registrado espectros de radioluminiscencia en los mismos parámetros.

Estudios de este tipo se han realizado anteriormente en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , uno de los más firmes candidatos para uso general como aislante en los futuros reactores si bien quedan por comprender muchos aspectos relativos a los mecanismos de producción de daño por radiación. En este caso, en el que además de la radiación en volumen cobran importancia los efectos en superficie producidos por bombardeo iónico, se ha realizado un estudio paralelo de la degradación eléctrica superficial bajo irradiación con iones y la subsecuente emisión de luz (ionoluminiscencia), constatando una conexión entre ambos fenómenos que abre las puertas a la utilización de la luminiscencia como herramienta de estudio y supervisión de los fenómenos que tienen lugar.

El objetivo es doble:

- Primero, la recopilación de este tipo de datos *in situ* durante la irradiación, de gran importancia práctica puesto que permiten establecer las capacidades reales de estos materiales y para lo que se cuenta con una instalación especialmente adaptada para ello.
- Segundo, la demostración de la utilidad de la luminiscencia como herramienta no destructiva de caracterización de materiales y, en el caso de la alúmina de la existencia de una correlación entre la modificación de la conductividad eléctrica y de las bandas luminiscentes con tiempo de irradiación, dando así los primeros pasos en el desarrollo de la luminiscencia como método de control del daño por radiación.

## **--ÍNDICE--**

<b>1. Introducción.....</b>	<b>1</b>
1.1. Reactores de fusión.....	2
1.2. Efectos de la radiación en materiales cerámicos.....	6
1.3. La luminiscencia como método de caracterización.....	12
<b>2. El carburo de silicio.....</b>	<b>14</b>
2.1. Introducción.....	14
2.2. Propiedades.....	14
2.3. Fabricación.....	16
2.4. El SiC en un reactor de fusión.....	17
<b>3. La alúmina.....</b>	<b>20</b>
3.1. Introducción.....	20
3.2. Propiedades.....	20
3.3. Fabricación.....	21
3.4. La alúmina en un reactor de fusión.....	22
<b>4. Descripción de las instalaciones.....</b>	<b>24</b>
4.1. El acelerador de Van de Graaff.....	24
4.2. El implantador de iones.....	28
4.3. Radiación ionizante y desplazamiento.....	30
<b>5. Otros métodos de análisis.....</b>	<b>33</b>

## **--PARTE I--**

<b>6. Efectos de la radiación en el carburo de silicio.....</b>	<b>37</b>
6.1. Introducción.....	37
6.2. Muestras utilizadas.....	38

6.3. Efectos de la radiación en la conductividad eléctrica.....	43
6.3.1. Sistema de medida de la conductividad eléctrica.....	43
6.3.2. Medidas de conductividad eléctrica.....	47
6.4. Estudio de la radioluminiscencia (RL).....	71
6.4.1. Sistemas de medida de la radioluminiscencia.....	71
6.4.2. Comparación de los sistemas de RL (CIEMAT) e IL (IMR).....	74
6.4.3. Medidas de radioluminiscencia.....	75
6.4.4. Medidas de ionoluminiscencia.....	90
6.4.5. Luminiscencia de compuestos SiC/SiC.....	95
6.5. Estudio de la microestructura.....	98
6.5.1. PVD SiC.....	99
6.5.2. RB SiC.....	100
6.5.3. CVD SiC.....	102
6.5.4. HP SiC.....	104
6.6. Discusión.....	113
6.7. Conclusiones.....	124

## **--PARTE II--**

<b>7. Conductividad y luminiscencia en <math>\text{Al}_2\text{O}_3</math>.....</b>	<b>129</b>
7.1. Introducción.....	129
7.2. Muestras utilizadas. Preparación.....	130
7.3. Sistema experimental.....	131
7.3.1. Sistema de medida de la conductividad superficial eléctrica.....	133
7.3.2. Sistema de medida de luminiscencia.....	135
7.3.3. Procedimiento de medida.....	138
7.4. Resultados y discusión.....	143
7.4.1. Luminiscencia y conductividad.....	143
7.4.2. Medidas en función de la temperatura.....	159
7.4.3. Tratamientos térmicos. Recuperación de las propiedades eléctricas.....	174
7.5. Conclusiones.....	184
<b>8. Conclusiones finales.....</b>	<b>187</b>
<b>Apéndice I.....</b>	<b>189</b>
<b>Apéndice II.....</b>	<b>191</b>
<b>Anexo: Listado de publicaciones.....</b>	<b>197</b>
<b>Referencias.....</b>	<b>199</b>
<b>Summary.....</b>	<b>210</b>
<b>Listado de siglas y acrónimos.....</b>	<b>218</b>

## 1. Introducción

Ante la incipiente escasez de los recursos naturales hasta ahora más utilizados (carbón, petróleo, gas) en un mundo cuyo actual nivel de desarrollo le hace totalmente dependiente de la disponibilidad de energía, la búsqueda de métodos alternativos de producción adquiere una enorme relevancia. Entre las distintas opciones, la energía de fusión se tiene como una de las más prometedoras, por su inagotable fuente de materia prima, su seguridad y bajo impacto medio ambiental. Tanto es así, que las principales potencias internacionales aúnan esfuerzos para hacer de la fusión una fuente de energía viable a escala comercial, con un gran proyecto común como primer paso, materializado oficialmente en 2006 con el nombre de ‘el acuerdo ITER’ (*International Thermonuclear Experimental Reactor*) [1-2].

La idea de imitar el mecanismo de producción de energía de las estrellas se empezó a poner en práctica en los años 30, con los primeros experimentos en el campo de la fusión y seguidos de un creciente interés por parte de la mayoría de los países desarrollados. No fue hasta 1968 cuando por primera vez se alcanzaron las condiciones necesarias para dar lugar a la perseguida reacción nuclear, con la máquina construida en la unión soviética llamada *tokamak*. Este dispositivo, en el que el plasma se confina mediante un campo magnético en forma de toroide, ha inspirado posteriores diseños y se ha convertido en uno de los más prometedores conceptos de lo que podrá llegar a ser una futura planta de energía basada en la fusión nuclear. Gracias a los más de 200 *tokamaks* construidos en todo el mundo, se ha conseguido un gran desarrollo científico y tecnológico en este sentido, que nos lleva a una tarea más ambiciosa: desde el proyecto ITER se pretende la construcción de un reactor de fusión experimental capaz de conseguir un balance energético positivo, que ratifique la fusión como la energía del futuro y que sirva de centro de pruebas para el siguiente paso, una planta de fusión de demostración (DEMO).

A diferencia de sus predecesores DEMO y en menor grado ITER, pretenden conseguir un plasma estable, autosostenido, y de larga duración, que dará lugar a enormes gradientes de temperatura, y niveles de radiación gamma, neutrones y otras partículas (principalmente isótopos de hidrógeno y partículas alfa). A día de hoy, uno de los



mayores retos científicos que supone es la búsqueda de los materiales que formarán parte de dicho dispositivo, cuyas propiedades deberán mantenerse dentro de unos parámetros razonables en tan extremas condiciones. De la misma manera, es de gran importancia el desarrollo de tecnologías que permitan la verificación del estado de estos materiales de forma instantánea durante operación, de forma que se reduzca al mínimo imprescindible el número de paradas para operaciones de mantenimiento.

El estudio del comportamiento de estos materiales bajo irradiación es necesario para su aprobación, rechazo o posible mejora. De la misma manera, alcanzar a comprender los fundamentos básicos de los procesos que dan lugar a la degradación será clave no solo para el desarrollo de nuevos materiales, sino que permitirá además la implementación de nuevas técnicas de caracterización capaces de detectar o anticipar en cierta medida el desgaste del material, contribuyendo así a la seguridad del sistema.

Ambos aspectos se plantean en este trabajo, en el que se examina el efecto de la radiación sobre la conductividad eléctrica de dos materiales propuestos para uso como componentes funcionales en reactores de fusión ( $\text{SiC}$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) y se pretende convertir una de sus consecuencias, la emisión de luz, como propia herramienta de examen. Se ha observado una correlación entre el cambio de la conductividad eléctrica y la evolución de las bandas luminiscentes que tiene lugar con tiempo de irradiación, lo que abre las puertas a un potente método de verificación *in situ* y a tiempo real de los daños sufridos por estos elementos, no solo para futuros dispositivos de fusión sino también en las actuales instalaciones para ensayo de materiales durante irradiación.

### 1.1 Reactores de fusión

La fusión se presenta como un medio de producir energía a gran escala, que hace uso de una materia prima prácticamente inagotable, y respetuoso con el medio ambiente, por no emitir gases de efecto invernadero.

La obtención de energía en un reactor de fusión se basa en la reacción de fusión entre dos átomos ligeros para formar uno más pesado, cuya masa no coincide exactamente con la suma de los primeros. En este defecto de masa radica la producción de energía, según la ecuación de Einstein  $E = \Delta mc^2$ .

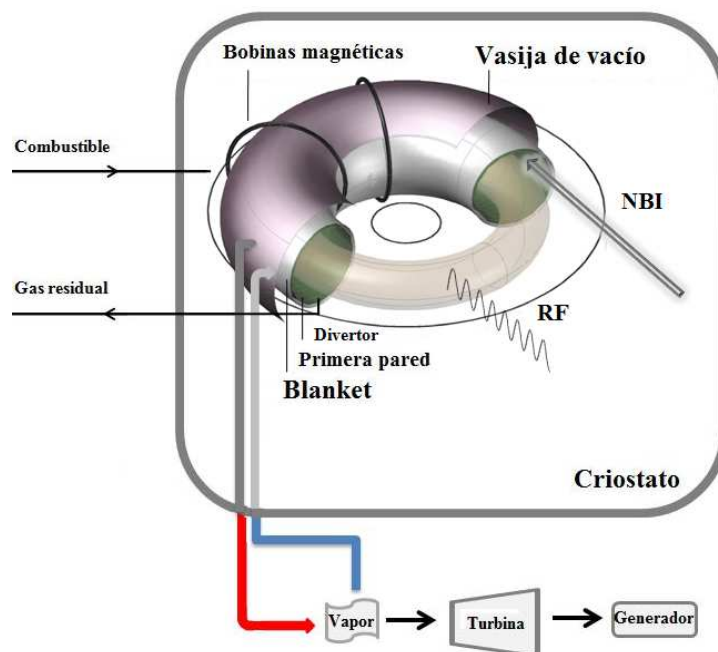
Se ha determinado que la reacción más conveniente, en términos de energía obtenida y temperatura necesaria para alcanzar la fusión es la producida entre deuterio (D) y tritio (T), ambos isótopos del hidrógeno.

En el esquema general de una posible futura planta de fusión, el combustible, una mezcla de deuterio y tritio, se calienta a temperaturas del orden de 150 millones de grados ( $\sim 13$  keV) para conseguir un plasma en el que la velocidad promedio de los núcleos los haga capaces de superar la repulsión electrostática y permita la reacción:



en la que la fusión de los dos isótopos de hidrógeno da lugar a un núcleo de helio y un neutrón, liberándose una energía de 17.6 MeV.

Los neutrones producidos, no afectados por los campos magnéticos, son capaces de abandonar el plasma hasta llegar a las paredes que lo rodean, donde serán absorbidos transfiriendo su energía en forma de calor, que será utilizado para generar vapor que mueva las turbinas generadoras de la energía eléctrica, del mismo modo que en las actuales centrales térmicas o las plantas de fisión.

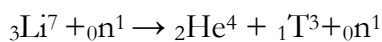
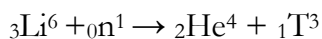


**Figura 1.1** Esquema de una posible futura planta de fusión basada en el modelo *tokamak*.

El esquema básico de una planta de fusión basada en el modelo *tokamak* se presenta en la figura 1.1. La vasija de vacío es un contenedor de acero en cuyo espacio interior se confina el plasma en forma toroidal mediante intensos campos magnéticos, de más de 10 T, producidas por bobinas superconductoras que requieren de temperaturas del orden del He líquido. Mantiene las condiciones de vacío necesarias, y consta de diversas aperturas para los sistemas de calentamiento, equipos de vacío o refrigeración y puertos de control del plasma.

La pared interna de la vasija, el '*blanket*', sirve de protección para los imanes y demás elementos contra las altas temperaturas y la radiación, además de ser el elemento donde se frenan los neutrones, transformándose su energía cinética en calor, que será recogido por el sistema de refrigeración.

En esta zona se produce además, durante funcionamiento, el tritio necesario a partir de Li mediante una de las siguientes reacciones:



La parte inferior, el '*divertor*', estará constituido por una serie de piezas desmontables que tendrán contacto directo con el plasma, actuando como vía de escape para los productos de desecho de la reacción y el exceso de calor. Estos elementos se encuentran rodeados por una gran estructura de acero, el criostato, que mantiene el conjunto térmicamente aislado.

Además del calor producido por las corrientes generadas en el plasma por las bobinas superconductoras en el arranque del dispositivo, se utilizarán sistemas adicionales de calentamiento que permitan alcanzar las altas temperaturas necesarias para la reacción de fusión. El conjunto de fuentes externas (inyector de neutros y ciclotrón de iones y electrones) aportará 50 MW extra durante el funcionamiento estacionario, aunque el objetivo a largo plazo es un plasma auto-mantenido en el que al menos la mitad de la energía necesaria proceda de la reacción de fusión.

- El sistema de inyección de neutros consiste en la transferencia de energía de haces de partículas neutras aceleradas (deuterio) a las partículas del plasma mediante

colisión. Un acelerador electrostático produce haces de iones de deuterio de alta energía ( $\sim 1$  MeV) que posteriormente se neutralizan para evitar desviaciones por la influencia de los campos magnéticos y así puedan alcanzar el plasma.

- El sistema calentamiento por radiofrecuencia consiste en la emisión de ondas electromagnéticas de alta potencia en un rango de frecuencias coincidentes con la resonancia ciclotrónica de los iones y electrones del plasma.
- Una parte fundamental del reactor la constituyen el conjunto de sistemas de diagnóstico (detectores de neutrones, espectrómetros, fibras ópticas, sensores de presión, etc.) que en su mayoría incluyen el uso de materiales cerámicos, ya sea como elementos aislantes en cables, bobinas, sondas y pasa-muros o como medio de transmisión para señales ópticas y electromagnéticas. Su crucial funcionamiento, no solo para el estudio y control del plasma sino para la propia seguridad de la máquina, estará supeditado a los altos niveles de radiación presentes.

En ITER, DEMO y, más aún, en una planta de producción de energía de fusión, los materiales deberán estar expuestos durante largos periodos de tiempo a altos niveles de radiación, situación de ningún modo comparable a los dispositivos de fusión que existen en la actualidad en los que la duración y cantidad de pulsos de descarga de plasma es muy limitada (en JET  $\leq 1$  min [2]). En general, para futuros diseños tipo *tokamak*, se proyectan pulsos de al menos una hora. Aunque en el caso particular de ITER serán descargas de unos 400 s, la duración se prevé mucho mayor para DEMO y futuras centrales nucleares de fusión. En cada descarga se producen neutrones producto de la reacción de fusión, y radiación gamma como consecuencia de la desintegración radiactiva de radionucleidos formados por el bombardeo neutrónico. También se producen partículas de alta energía procedentes del combustible nuclear o el inyector de neutros, productos de transmutación, impurezas etc., además de rayos X, radiación de frenado y electrones e iones de baja energía. Los niveles de radiación varían en función de la distancia al plasma y de su transmisión a través de conductos y huecos en los blindajes, como pueden representar los sistemas de refrigeración, el *blanket* o sistemas de diagnóstico y calentamiento. Así, por ejemplo, el flujo de neutrones y gamma en la

primera pared de ITER, del orden de  $10^{18} \text{ m}^{-2}\text{s}^{-1}$ , se reduce en zonas como el inyector de neutros en aproximadamente 3 órdenes de magnitud.

## 1.2 Efectos de la radiación en materiales cerámicos

Los materiales cerámicos se localizan principalmente en los sistemas de calentamiento y diagnóstico, donde realizan funciones no meramente estructurales y que requieren, además de una estabilidad mecánica, de la conservación dentro de unos límites tolerables de sus propiedades ópticas, eléctricas y térmicas durante operación. Por tanto, aunque las condiciones no son tan extremas como las que tengan que soportar los elementos de la primera pared o el *divertor*, el mayor nivel de exigencia y la mayor complejidad de estos materiales en cuanto a los procesos de daño por radiación hacen de su estudio uno de los puntos fundamentales dentro de los materiales para fusión.

Los rayos gamma, procedentes de transiciones entre niveles energéticos del núcleo atómico, y los rayos X, de transiciones entre niveles de la corteza electrónica, son radiaciones electromagnéticas (o fotones) con idéntica naturaleza a pesar de su diferente origen. Los fotones no tienen carga eléctrica, su trayectoria no se ve alterada por interacciones coulombianas con la corteza electrónica, por lo que tienen gran poder de penetración en la materia. La interacción de un fotón con el átomo mediante efecto fotoeléctrico (proceso relevante para fotones con energías  $< 200 \text{ keV}$ , rango de los rayos X) o efecto Compton (más probable para energías entre  $200 \text{ keV}$  y  $1.5 \text{ MeV}$ ) resulta en la ionización del átomo, mientras que a energías mayores de  $1.02 \text{ MeV}$  (dos veces  $0.51 \text{ MeV}$ , masa en reposo del electrón) tiene lugar la producción de pares positrón-electrón.

Iones y electrones, partículas con carga eléctrica, interaccionan con la materia principalmente mediante fuerzas coulombianas con núcleos y electrones atómicos, siendo las colisiones directas muy improbables. La mayor probabilidad de interacción hace que estas radiaciones sean mucho menos penetrantes que las anteriores.

El proceso de pérdida de energía más importante para partículas cargadas es la interacción con los electrones de los orbitales atómicos, lo que da lugar a la excitación e ionización de los átomos del medio. En ocasiones, los electrones arrancados tienen la suficiente energía para producir a su vez más ionizaciones (rayos  $\delta$ ). Cuando la partícula

incidente es un electrón, pierden gran parte de su energía en este tipo de colisiones y son dispersados en todas las direcciones. Los iones pierden su energía rápidamente mediante este proceso sin desviarse de su trayectoria y tienen un alcance muy corto.

Las interacciones tipo ‘*scattering* de Rutherford’, o colisiones elásticas con los núcleos atómicos, son mucho más importantes a energías de la partícula incidente  $> 1$  MeV, cuando su velocidad es mayor que la velocidad orbital de los electrones y más probable penetrar la corteza electrónica. La partícula incidente sufre grandes desviaciones en su trayectoria con este proceso, impartiendo una cantidad de energía al núcleo que en caso de superar la energía de desplazamiento, del orden de  $\sim 30$  eV podrá ser desplazado de su posición de equilibrio. La energía máxima transferida depende de la relación de masas entre proyectil y blanco, siendo este proceso mucho más efectivo para partículas masivas como los iones que implantamos, que incluso pueden producir cascadas de desplazamientos. Así se producen vacantes, si el hueco no es ocupado a su vez por otro átomo, implantación cuando el ion incidente pasa a formar parte de la red ocupando este espacio, o fenómenos de *sputtering* si se produce la eyección de átomos de la superficie. Cuando la energía en la colisión no es suficiente, el átomo volverá a su posición original cediendo energía en forma de fonones.

Las partículas cargadas emiten radiación electromagnética cuando se ven sometidas a una aceleración, lo que ocurre cuando se frena o se desvía en las proximidades del átomo. Esta radiación, denominada de frenado o ‘*Bremsstrahlung*’ comienza a ser significativa para energías superiores al doble de la masa en reposo de la partículas  $E > m_0 \cdot c^2$ , lo que requiere energías enormes en el caso de los iones pero se cumple para electrones a tan solo energías  $\sim 1$  MeV.

Los neutrones pierden su energía fundamentalmente por colisiones elásticas con los núcleos atómicos y constituyen por tanto el tipo de radiación más penetrante. No son capaces de ionizar directamente los átomos sino a través de las partículas secundarias que se originan. Un neutrón puede simplemente ceder parte de su energía a un núcleo atómico, produciendo un desplazamiento si es mayor que la energía de enlace, o ser absorbido por éste. La absorción del neutrón da lugar a una situación inestable que desemboca en una reacción nuclear  $(n, \gamma)$ ,  $(n, \beta)$ ,  $(n, p)$ ,  $(n, \alpha)$ , en la que se liberan

distintos tipos de partículas o bien la fisión del núcleo de manera que se divide en dos más ligeros (fragmentos de fisión). Cualquier reacción nuclear da lugar a una transformación de la naturaleza del núcleo, lo que se conoce como transmutación. El nuevo núcleo, que queda en un estado excitado, emitirá su energía sobrante como radiación gamma, y en ocasiones será radiactivo.

La ionización directa o indirecta, los desplazamientos atómicos, creación de impurezas por transmutación y cesión de energía son los efectos inmediatos que, según el caso, afectarán las propiedades macroscópicas de los materiales.

La ionización, o producción de un desequilibrio de carga en el átomo ocasionada de forma directa o indirecta por neutrones, gammas, iones y electrones puede producir la ruptura de los enlaces y cambiar la composición química del material. A diferencia de los materiales metálicos, donde los electrones excitados vuelven rápidamente al nivel fundamental, en materiales iónicos ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) y especialmente covalentes ( $\text{SiC}$ ) donde los átomos no se encuentran tan fuertemente unidos entre sí, y vía diferentes mecanismos, la energía cedida por la radiación ionizante puede separar la molécula en sus constituyentes (radiólisis).

Aun cuando la energía suministrada es insuficiente para producir ionización, la excitación electrónica o elevación de los electrones atómicos a un estado de mayor energía distinto del fundamental, puede generar desplazamientos atómicos en materiales aislantes:

Principalmente, dos modelos han sido propuestos para la explicación de este mecanismo: '*Coulomb explosion model*', que apunta a la repulsión entre átomos adyacentes ionizados a través de la excitación electrónica como causante del desplazamiento, y '*Thermal spike model*' en el que la energía del electrón excitado se transfiere a la red a través de fonones, es decir, se convierte en calor que rompe los enlaces que el rápido enfriamiento evita se vuelvan a formar [3]. Además, se ha observado que es posible la formación de pares de Frenkel a través de la desexcitación de excitones autoatrapados (localizados). Electrones y huecos que en materiales metálicos se recombinan rápidamente, en aislantes pueden quedar ligados por interacciones coulombianas, formando una cuasipartícula llamada excitón. Éstos pueden ser transportados por la red, y quedar atrapados por defectos e

impurezas. Cuando electrón-hueco se recombinan, la energía liberada puede manifestarse en forma de luz o dar lugar a la formación de defectos [4].

Mediante este mecanismo que parte de la excitación electrónica, y mediante colisión directa de partículas de alta energía (n, p, e, etc.), se producen vacantes (hueco que deja un átomo al desplazarse de su posición en la red), e intersticiales (átomos en posiciones intermedias de la red), que evolucionan a defectos más complejos como los pares de Frenkel (conjunto formado por un átomo intersticial y una vacante), e incluso a la amorfización del sólido. Tanto los defectos puntuales como los agregados de defectos causan la modificación de las propiedades físicas del material:

- Los defectos de la red, tanto los anteriores a la irradiación, como los producidos por ésta, actúan como ‘trampas’ para los portadores de carga, introduciendo nuevos niveles de energía, lo que da lugar a bandas de absorción óptica en ciertas longitudes de onda, con el coloreado u oscurecimiento del material, y la posibilidad de desexcitaciones radiativas (luminiscencia).

Uno de los principales problemas en las ventanas de diagnóstico para los futuros reactores es precisamente la absorción inducida por radiación, además de la propia emisión de luz (radioluminiscencia) que ha sido observada por ejemplo en  $\text{SiO}_2$  o  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

- Las propiedades eléctricas, de gran interés para este tipo de materiales, se ven afectadas bajo un campo de radiación:

El efecto inmediato de la radiación en semiconductores y aislantes es la formación de pares electrón-hueco, o liberación de portadores de carga. Esto produce un aumento de conductividad eléctrica conocido como RIC (*Radiation Induced Conductivity*) [5]. Dependiendo de la tasa de dosis, temperatura y pureza del material, la magnitud del aumento de conductividad supone en elementos aislantes problemas como calentamiento por efecto Joule, corrientes de fuga y cambios de impedancia, así como pérdidas de potencia en ventanas dieléctricas. Bajo ciertas condiciones de temperatura y la aplicación de un campo eléctrico, a determinadas dosis de radiación se puede producir el fenómeno conocido como



RIED (*Radiation Induced Electrical Degradation*) [6], una degradación permanente de las propiedades eléctricas que a diferencia del RIC permanece tras el cese de la irradiación y cuyos mecanismos no se conocen tan bien como el anterior.

- La formación de agregados de defectos produce tensiones internas, la distorsión de la red cristalina y cambios de volumen que afectan las propiedades mecánicas del material (endurecimiento, fragilización, etc.).

En el caso de los neutrones son importantes, además de los desplazamientos atómicos, las reacciones de transmutación, en las que se constituyen átomos de distinta naturaleza de los originales y por tanto da lugar a la formación de impurezas, responsables de muchas propiedades de los sólidos aislantes. Es especialmente importante la producción de H y He, a partir de las reacciones  $(n, p)$ ,  $(n, \alpha)$ , ya que la baja solubilidad de estos gases en los materiales hace que se acumulen en puntos como fronteras de grano, o defectos, afectando sus propiedades mecánicas. La generación mediante reacciones nucleares de átomos inestables (lo que se conoce como ‘activación’ del material) constituirá el principal problema en materia de seguridad radiológica.

Aunque protegidos de partículas cargadas procedentes directamente del plasma, los materiales que forman parte de sistemas de calentamiento, diagnóstico, etc., deberán soportar un continuo bombardeo de partículas de alta energía (hasta  $\sim \text{MeV}$ ). A pesar de los potentes sistemas de bombeo, los átomos de H, principal gas residual en sistemas de alto vacío, D y T procedentes del combustible nuclear, y He como resultado de la reacción de fusión y principal producto de transmutación entre otras posibles impurezas, son ionizados por la radiación gamma y acelerados por campos eléctricos locales presentes. Se han observado corrientes de iones inducidas por radiación en gases a baja presión en similares condiciones del orden de  $\sim 10^{-6} \text{ A/m}^3/\text{Gy/s}$ , capaces de producir daños importantes en la superficie de algunos materiales [7].

Los defectos creados por iones de estas características se concentran a escasos nm de la superficie. Aunque una modificación por ejemplo de las propiedades mecánicas del material pueda resultar insignificante, un oscurecimiento o un aumento de la

conductividad eléctrica en una zona superficial es suficiente para impedir el correcto funcionamiento de elementos como ventanas de transmisión o componentes aislantes. Además, el *sputtering* tiene particular importancia en sólidos compuestos, en los que por lo general existe una emisión preferencial para alguno de los elementos dependiendo de las energías y masas de proyectiles y blancos y la microestructura del material. En óxidos metálicos como la alúmina, existe una tendencia a la eliminación de oxígeno (reducción) para irradiaciones en vacío. El cambio de estequiometría produce cambios en la estructura cristalina y por tanto en sus propiedades, como se verá más adelante.

A lo largo de esta tesis se considerarán los efectos producidos en materiales cerámicos por radiación de iones y electrones. En general, la dosis recibida se expresa en términos de la energía absorbida por un material por unidad de masa, en unidades de Gray por segundo (Gy/s). Como se ha explicado anteriormente, esta deposición de energía se traduce, en general, en la ionización del medio y producción de desplazamientos atómicos. Para evaluar el daño por desplazamiento se utiliza frecuentemente la expresión ‘dpa’, definida como el número de veces que cada átomo es desplazado de su lugar en la red debido a la radiación. La estimación de los valores máximos de daño por radiación en los diversos componentes aislantes en ITER, y su extrapolación a DEMO y futuras plantas de fusión se resume en la tabla 1.1:

**Tabla 1.1.** Niveles máximos de daño por radiación en materiales aislantes [8-9]

	ITER	DEMO	Planta de fusión
<b>Desplazamiento (dpa)</b>	< 0.3	~ 8	≥ 15
<b>Ionización (GGy)</b>	< 10	~ 250	≥ 500

Estos niveles, según datos experimentales, son suficientes incluso en el caso de ITER para producir en los materiales aislantes degradación de propiedades fundamentales para el correcto funcionamiento y seguridad del dispositivo de fusión. La recopilación de datos acerca de los efectos de la radiación en los materiales candidatos bajo similares condiciones a los que se verán expuestos, y en la medida de lo posible a tiempo real, es

fundamental en el diseño de materiales para fusión y permitirá tomar decisiones en cuanto a su adecuación y localización.

### 1.3 La luminiscencia como método de caracterización

La luminiscencia es la emisión de luz no incandescente previa absorción de energía. Se da en materiales aislantes y semiconductores, y dependiendo de la fuente de excitación se denomina termoluminiscencia (calor), triboluminiscencia (acción mecánica), catodoluminiscencia (electrones), radioluminiscencia (radiación), ionoluminiscencia (iones de baja energía), etc.

El átomo o molécula, como consecuencia de la absorción de energía, queda en estado excitado, con un estado electrónico y vibracional diferente (dentro de un estado electrónico, la energía de la molécula puede variar según los modos vibracionales existentes). La emisión de luz se produce cuando electrones en un nivel excitado a causa de la energía incidente vuelve a un estado de energía inferior (se produce la recombinación electrón-hueco). Como la relajación se puede dar al estado electrónico fundamental en cualquiera de sus estados vibracionales, los espectros de emisión son generalmente bandas de cierta anchura en lugar de líneas.

La transición puede darse desde la banda de conducción a la banda de valencia o desde niveles intermedios asociados a defectos. En semiconductores se pueden dar ambos casos, existen transiciones luminiscentes desde la banda de conducción a la banda de valencia, y los defectos y/o impurezas (dadoras o aceptoras) introducen niveles intermedios entre las bandas, influyendo en las propiedades luminiscentes. En aislantes, debido a la mayor energía del *bandgap* ( $> 3\text{eV}$ ) la emisión luminiscente es normalmente debida a defectos. Si la energía incidente es menor que el *bandgap*, puede ser absorbida por los iones activadores. Si la energía incidente (estímulo) es mayor se absorberá, creando pares e-hueco que se propagan por el cristal y se recombinarán en el ‘centro activador’.

Como ya se ha comentado, esta forma de recombinación compite con otros mecanismos de desexcitación como puede ser la generación de defectos en el caso de la radiación ionizante.

Consecuencia de transiciones entre estados electrónicos característicos de la sustancia emisora, la luminiscencia proporciona información sobre la estructura del sólido y sus defectos, y se utiliza de forma habitual como técnica no destructiva de caracterización en diferentes disciplinas científicas y técnicas. Es común por ejemplo el uso de la termoluminiscencia como método de datación de objetos cerámicos en arqueología, o la catodoluminiscencia y fotoluminiscencia en la industria de los semiconductores para el control de la calidad y concentración de dopantes de los cristales.

El uso de la radioluminiscencia como técnica de caracterización y análisis de daño por radiación, a pesar de sus interesantes posibilidades [10-11] no se ha generalizado, en parte por la dificultad que supone la interpretación de los espectros.

Sin embargo, la reciente observación de una correlación entre la variación de la emisión luminiscente con tiempo de irradiación y los cambios que se producen en otras propiedades de interés en fusión en varias cerámicas propuestas para su uso en este campo permite reconsiderar su potencial.

Tanto en futuros reactores de fusión como en los actuales dispositivos experimentales para ensayo de materiales, sería posible la implantación de un sistema de medida de luminiscencia que permitiera, una vez establecido el patrón que relaciona la emisión con el daño por radiación, la verificación del estado del material durante operación, pudiéndose así minimizar las paradas por mantenimiento y la incursión a zonas de difícil acceso.

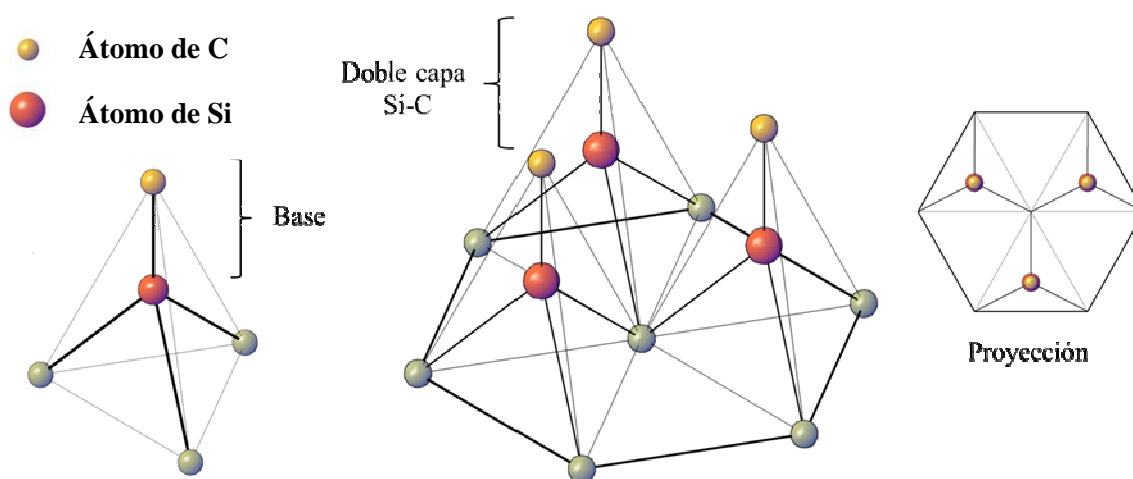
## 2. El Carburo de Silicio

### 2.1 Introducción

El mineral de carburo de silicio o moisanita, extremadamente difícil de encontrar en la naturaleza, se produce de forma sintética y a gran escala para multitud de usos en la industria, en el campo de la microelectrónica e incluso en joyería. Principalmente se utiliza en aplicaciones que requieren de una gran dureza, como la fabricación de abrasivos, componentes de la industria automovilística, chalecos antibalas, etc. Sus extraordinarias cualidades mecánicas, térmicas y eléctricas lo proponen como alternativa al silicio para la fabricación de dispositivos electrónicos más rápidos, más pequeños, que puedan operar a mayores temperaturas y niveles de potencia. Además, es capaz de soportar altos gradientes de temperatura y niveles de radiación, lo que le hace sumamente adecuado para la fabricación de todo tipo de componentes con un entorno de trabajo agresivo, ya sea en la industria aeroespacial, o en un reactor de fusión, como se verá posteriormente.

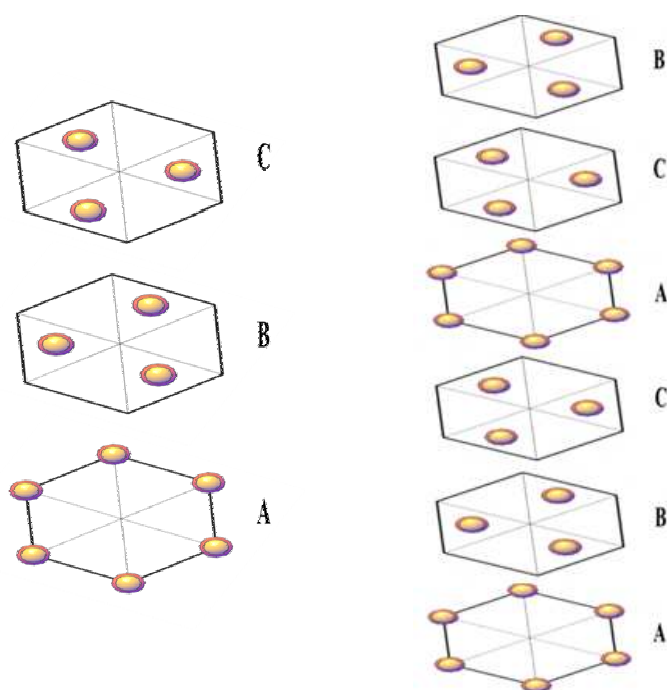
### 2.2 Propiedades

El Carburo de Silicio (SiC) es un semiconductor compuesto IV-IV cuya estructura cristalina se forma mediante la repetición de una estructura fundamental, un tetraedro  $\text{SiC}_4$  (o  $\text{CSi}_4$ ).



**Figura 2.1** Estructura cristalina del carburo de silicio

El SiC posee un tipo de polimorfismo unidimensional llamado ‘politipismo’, que consiste en la formación de diferentes estructuras para un mismo elemento o compuesto mediante diferentes secuencias de apilamiento de la capa base. Los más de 200 politipos existentes de SiC se forman mediante la repetición, con diferentes ángulos y siguiendo distintas secuencias de la ‘doble capa’ Si-C. La simetría del cristal quedará determinada por la periodicidad seguida. Para el carburo de silicio que muestra una estructura de simetría cúbica se utiliza la nomenclatura  $\beta$ -SiC, agrupándose al resto de politipos en general como  $\alpha$ -SiC [12-14].



**Figura 2.2** Ejemplos de secuencias de apilamiento  $\beta$ -SiC (3C) y  $\alpha$ -SiC (6H)

Aunque sus propiedades dependen del politipo y del método de fabricación, en general posee una elevada estabilidad física y química, gracias a sus enlaces covalentes (un 88% frente a un 12% iónico debido a la pequeña diferencia de electronegatividad entre ambos elementos), que le confieren además su extraordinaria dureza, bajo coeficiente de dilatación y resistencia al choque térmico. Sus cualidades mecánicas, reducida activación bajo bombardeo neutrónico y una temperatura de fusión de 2700 °C, lo hacen muy adecuado para trabajar en un entorno de fusión, ya sea como material estructural o funcional. De especial interés, en este último caso, son sus propiedades eléctricas. La

conductividad eléctrica difiere no solo entre politipos, encontrándose valores de *bandgap* desde 2.4 eV para el 3C SiC a 3.3 eV para el 2H-SiC, sino que es además muy susceptible al nivel de impurezas. Se han encontrado grandes diferencias entre material obtenido mediante distintas técnicas e incluso en piezas procedentes de distintos lotes de un mismo fabricante, siendo pues la falta de reproducibilidad uno de los grandes problemas en el estudio de este material.

## 2.3 Fabricación

El primer carburo de silicio comercial lo produce Acheson en 1892, a partir de la reacción entre arena de sílice de alta pureza y carbón, en un horno eléctrico a 2300 °C, con el que finalmente se obtiene SiC (98%) en forma de polvo [15]. En 1955 J. A. Lely establece un nuevo método de crecimiento de cristales a partir de polvo de SiC, obteniéndose un material de mayor calidad que supuso además de la posibilidad de nuevas aplicaciones un gran avance en el estudio de este material. En la actualidad existen numerosos métodos de fabricación y cada uno de ellos produce un material de particulares características [16-20]. En este trabajo se utilizarán muestras comerciales preparadas mediante cuatro técnicas diferentes:

- ***Hot Pressing* (HP-SiC)**

Dentro de las técnicas de sinterizado, el método de '*hot pressing*' o prensado en caliente consiste en la aplicación adicional de presión, con lo que se consigue un material muy compactado, de alta densidad. Entre los inconvenientes tenemos el alto grado de impurezas debido a la incorporación de elementos de ayuda a la sinterización, que tienden a segregarse en las fronteras de grano y que pueden afectar a sus propiedades, la baja reproducibilidad entre diferentes partidas de este material, y la escasa variabilidad que se consigue en cuanto al politipo, por lo general fase  $\alpha$ .

- ***Reaction bonding* (RB-SiC)**

Consiste en la reacción de una mezcla de SiC, carbono y silicio metálico en forma líquida. El silicio reacciona con el carbono formando carburo de silicio, que sirve de unión con el SiC original. Existe un exceso de Si que rellena los poros, y que da lugar a un compuesto

SiC-Si de baja porosidad y grano muy fino. Tiene mayor resistencia a la corrosión que el anterior.

- ***Chemical Vapor Deposition (CVD-SiC)***

Es un método muy común para el crecimiento de películas delgadas, con el que se consiguen muestras cristalinas de alta pureza y estequiometría a partir de reactantes en fase gaseosa. Se introduce una mezcla de gases (precursores como silano, hidrocarburos, y gas de arrastre) en una cámara de vacío que contiene un sustrato a una temperatura controlada por encima de los 1300 °C sobre el que se adhieren y descomponen los precursores y se recombinan sus productos. Dependiendo de la temperatura, y la concentración de reactantes se pueden obtener estructuras amorfas o cristalinas.

- ***Physical Vapor Deposition (PVD-SiC)***

La deposición física en fase de vapor es un método basado en la condensación de elementos evaporados mediante distintas técnicas, que incluyen pulverización catódica, deposición de láser pulsado o deposición asistida por iones. De esta manera se obtienen en general películas muy delgadas debido a la lenta tasa de deposición, del orden de 1 nm/s, aunque en la actualidad se han desarrollado métodos para producir mayores espesores [21].

## **2.4 El SiC en un reactor de fusión**

Como material cerámico, el carburo de silicio es frágil e inadecuado para los fines que se pretenden. Con el objeto de mejorar sus propiedades mecánicas, se han desarrollado los denominados ‘composites cerámicos’, en los que el material base o matriz se refuerza con una segunda fase, que dependiendo del efecto deseado puede tomar la forma de partículas de distinto tamaño, láminas o fibras. Los compuestos tipo SiC/SiC, con matriz de carburo de silicio reforzada con fibras del mismo material, tienen una mayor rigidez y resistencia a la fractura gracias a la disposición de las fibras que impide la propagación de grietas [22].

Como material estructural se presenta como alternativa a los aceros ferrítico/martensíticos de baja activación y aleaciones V–Cr–Ti que permitiría



temperaturas de operación mucho mayores y por tanto una mayor eficiencia en el proceso de obtención de energía [23]. De gran potencial para futuras plantas nucleares debido a su versatilidad, la tecnología de fabricación todavía no se ha desarrollado suficientemente como para ser considerado en ITER o DEMO.

Sin embargo, a más corto plazo, tanto SiC como SiC/SiC ocupan un lugar destacado para los llamados '*breeding blankets*' que contienen Li necesario para la producción del tritio, combustible para la reacción de fusión. Algunos diseños del *blanket* contienen una aleación líquida Pb-Li que además permite una buena transferencia del calor a los conductos de refrigeración. Las fuerzas magnetohidrodinámicas inducidas en el líquido conductor circulante por los enormes campos magnéticos presentes pueden producir turbulencias en los canales de flujo que impidan la correcta extracción del tritio además de incrementar la corrosión en ciertos puntos, por lo que es necesario un elemento aislante que minimice este efecto. Además de estructuras fabricadas en carburo de silicio que corrigen por sí mismas el problema o recubrimientos cerámicos que proponen los diseños conocidos como TAURO y DREAM respectivamente [24], una de las opciones de mayor fuerza es la de la inserción de unos canales aislantes de SiC (FCI), que además actuarían como aislante térmico maximizando la temperatura de salida del Pb-Li para un intercambio de calor más eficiente [25].

Estos FCI deberán mantener una compatibilidad química con el líquido metálico, baja conductividad térmica, integridad mecánica y una suficiente resistividad eléctrica ( $< 100$  S/m) bajo flujos de neutrones y rayos gamma de entre  $10^{16}$ - $10^{18}$  m<sup>-2</sup>s<sup>-1</sup> y en un rango de temperaturas de 500 a 800 °C [26-30].

A pesar de sus prometedoras características, los materiales basados en carburo de silicio presentan serios problemas todavía por resolver. Su baja sección eficaz de captura de neutrones, por una parte, representaría una seria desventaja como blindaje frente a los aceros de baja activación en su aplicación como material estructural. En el *blanket*, el principal inconveniente son los productos de transmutación derivados tanto del SiC como de las impurezas típicamente presentes, dado que en la actualidad no se ha conseguido un método de fabricación que proporcione un material suficientemente puro.

En materia de seguridad radiológica, además del largo tiempo de vida media del  $^{14}\text{C}$  (5715 años), preocupa la generación de  $^{26}\text{Al}$  en la cadena de desintegración del  $^{28}\text{Si}$ , isótopo natural de mayor abundancia, con un tiempo de vida media de  $7.2 \cdot 10^5$  años ( $\text{Si}^{28}(\text{n},\text{d})\text{Al}^{27}(\text{n},2\text{n})\text{Al}^{26}$ ). La transmutación de Si, C, subproductos de éstos, o elementos normalmente presentes en el material dan lugar a principalmente Al, Mg, P, B, Be, H y He ( $\text{Si}^{28}(\text{n},\alpha)\text{Mg}^{25}$ ,  $\text{C}^{12}(\text{n},\alpha)\text{Be}^9(\text{n},\alpha)\text{He}^6$ ,  $\text{C}^{13}(\text{n},\text{p})\text{B}^{13}$ ,  $\text{B}^{10}(\text{n},2\alpha)\text{H}^3$ , etc.). La acumulación de estos elementos metálicos y gaseosos produce cambios en las características del material (degradación eléctrica, hinchamiento, fragilización) cuyo efecto en el desempeño de sus funciones en fusión no ha sido determinado [31].

### 3. La alúmina

#### 3.1 Introducción

El óxido de aluminio o alúmina (del latín *Alūmen*), es un compuesto químico formado por oxígeno y aluminio con fórmula molecular  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Su forma mineral, el corindón, cristaliza en el sistema hexagonal y es transparente en su estado más puro. El zafiro y el rubí son dos de sus variantes monocristalinas, que deben sus respectivos colores característicos azul y rojo a la presencia de impurezas de hierro y titanio en el primer caso, y cromo en el segundo.

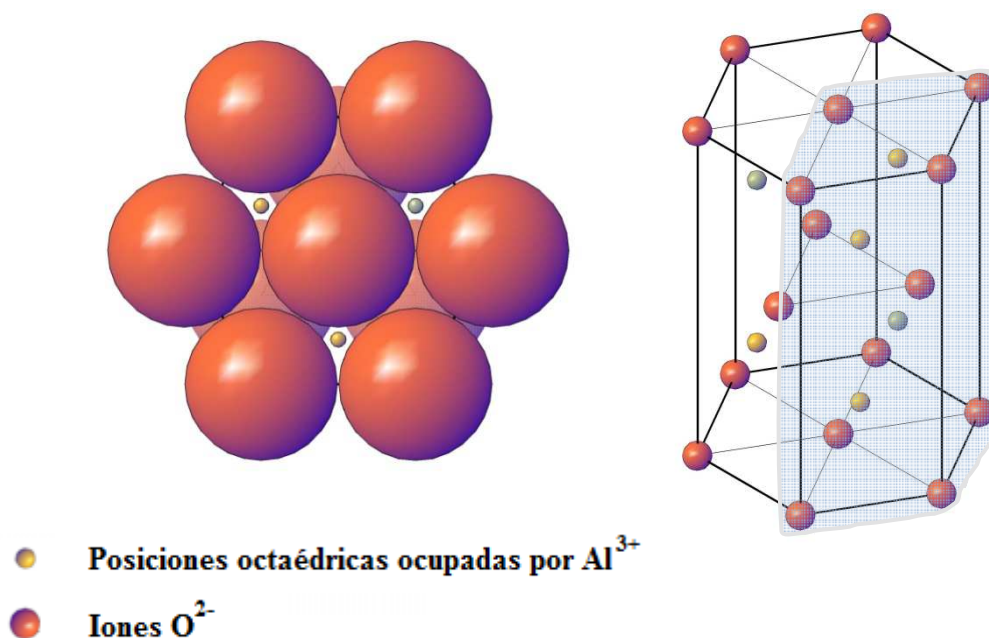
En diferentes calidades, encuentra aplicaciones tan diversas como la producción de implantes médicos, herramientas de corte, componentes electrónicos y en general como aislante eléctrico de alta calidad y material refractario gracias a su estabilidad química y física a altas temperaturas. Además, por su alta transmitividad en una extensa franja del espectro electromagnético y sus propiedades luminiscentes es de interés como material óptico en la fabricación de láseres, dosímetros, etc.

#### 3.2 Propiedades

Este compuesto iónico se presenta tanto en su forma amorfa como policristalina y monocristalina. Puede cristalizar en diferentes fases, de la que la única estable a altas temperaturas ( $>1200\text{ }^\circ\text{C}$ ) y por ello de mayor interés en este trabajo es la denominada ‘alpha- alúmina’ propia del zafiro, con densidad teórica de  $3.98\text{ g/cm}^3$  y de red hexagonal-romboédrica.

El empaquetamiento de los iones oxígeno forma la estructura hexagonal compacta (que le permite minimizar la energía electrostática), donde los espacios vacíos o intersticios entre capas adyacentes de la subred aniónica se encuentran ocupados en sus dos terceras partes por los cationes aluminio. Cada ion de aluminio está enlazado con seis iones de oxígeno formando un octaedro distorsionado, y cada oxígeno se enlaza con cuatro iones de aluminio en un tetraedro también distorsionado. Las fuerzas electrostáticas entre los iones dan lugar a una deformación de la estructura hexagonal hacia la romboédrica.

En la figura 3.1 se representa la estructura hexagonal compacta de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , y las posiciones intersticiales octaédricas. La celda unidad, con parámetros de red  $a=b=4.7602$  Å,  $c=12.99$  Å,  $\alpha=\beta=90^\circ$ ,  $\gamma=120^\circ$ , se resalta en azul.



**Figura 3.1** Estructura de la  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Sus fuertes enlaces iónicos son responsables de su gran dureza (solo superada por el diamante), su resistencia a la fractura o su elevado punto de fusión ( $2040^\circ\text{C}$ ). Por su bajo coste, excelentes propiedades eléctricas (presenta una alta resistividad en un amplio rango de temperaturas), ópticas (su forma monocristalina posee alta transmitividad en el IR, visible y ultravioleta), termomecánicas, y alta resistencia a la radiación es un buen candidato para desempeñar diversas funciones en fusión [32].

### 3.3 Fabricación

La alúmina se obtiene de forma industrial a partir del mineral bauxita, mediante el proceso Bayer, consiguiéndose hasta un 99.9 % de pureza [32-33]. Para aplicaciones que requieren una mayor calidad se han desarrollado en los últimos años una gran variedad de métodos que permiten obtener purezas mayores.

El primer método de producción comercial de alúmina en calidad gema fue desarrollado en 1902 por el francés Verneuil, utilizándose sin apenas variación durante unos 50 años. En los años 60 fue introducido el método ‘Czochralski’, con el que se consigue una mayor calidad de los cristales, y poco después *Edge-defined Film-fed Growth* (EFG), que permite la síntesis de cristales de mayor tamaño y en distintas formas, controlando además su orientación y que desarrolla también Stepanov de forma independiente. Otras técnicas utilizadas son el método del intercambio de calor, método de Bridgman, etc.

### **3.4 La alúmina en un reactor de fusión**

Es amplio el rango de aplicaciones consideradas para la alúmina en fusión. Atendiendo a sus propiedades ópticas, se ha valorado la utilización de zafiro sintético para la fabricación de ventanas de diagnóstico, lentes y fibras ópticas. Su alta transmitividad en el ultravioleta-visible lo hace especialmente atractivo en este sentido, si bien debe tenerse en cuenta, al igual que para otros materiales, la creación de bandas de absorción y la emisión de luz como principales inconvenientes consecuencia de la radiación [34-35].

La alúmina policristalina se presenta como principal opción para la transmisión de ondas de RF para el ciclotrón de iones de alta potencia que constituye uno de los sistemas externos de calentamiento del plasma. Para frecuencias del orden de  $\sim 50$  MHz, el material elegido debe mantener una baja absorción dieléctrica, evitándose la disipación de potencia en el material en forma de calor. Por este motivo, y para evitar gradientes de temperatura se requiere una alta conductividad térmica, además de una excelente resistencia al choque térmico y buen comportamiento mecánico al actuar en este caso como barrera para el tritio y el vacío [36].

Además, el óxido de aluminio también podría ser utilizado como recubrimiento de materiales estructurales, con el fin de reducir la difusión de isótopos de H cuya acumulación puede dar lugar a fallo mecánico [37], como protección frente a corrosión de distintos elementos tales como espejos, etc. [38].

Una de sus funciones más importantes, y en particular en la que está centrada esta tesis, será la de aislador eléctrico. Como tal, podrá estar presente en numerosos elementos del

reactor bajo desiguales condiciones en función de su localización y debiendo mantener unos valores de conductividad en términos generales por debajo de  $\sim 10^{-6}$  S/m [39].

Es probable su utilización como aislante de los módulos del *blanket* para minimizar la generación de corrientes que influyan en la estabilidad del plasma, donde deberá conservar su conductividad eléctrica en volumen dentro de unos límites tolerables, además de soportar grandes cargas mecánicas [40].

Es más crítica su utilización en dispositivos donde además de los fenómenos de degradación de las propiedades eléctricas en volumen conocidos como RIC y RIED anteriormente descritos, resulta de igual importancia una degradación superficial que constituya un camino conductor y produzca una corriente de fuga:

- Sistema de calentamiento por inyección de neutros. En el inyector de neutros la alúmina se utilizará para el aislamiento de los anillos de cada etapa de aceleración, entre los que se aplica una diferencia de potencial  $\sim 200$  kV [41]. También como elemento aislante en los deflectores que separan las partículas cargadas del haz neutro, o como pasa-muros, actuando de interfaz entre las regiones aisladas mediante gas a alta presión y en vacío de la línea de transmisión de alto voltaje [42].
- Sistemas de diagnóstico, en los que la alúmina se localiza en pasa-muros, cables de aislamiento mineral (MI-cables) o como sustrato para la fabricación de bolómetros y medidores de presión [43].
- Sistemas de manejo remoto previstos para la inspección y tareas de mantenimiento en la vasija de vacío y el criostato, así como para la manipulación de elementos activados en las celdas calientes [44].

## 4. Descripción de las instalaciones

En la actualidad, no existen instalaciones que permitan reproducir las condiciones de radiación, temperatura, campo eléctrico o estrés mecánico a las que se verán sometidos los materiales en una planta de fusión. La combinación de modelos teóricos, y la información obtenida a través de la extrapolación de los resultados experimentales hace posible la simulación de la situación real.

Los reactores experimentales de fisión permiten por ejemplo someter a los materiales a grandes flujos de neutrones y altas temperaturas para el estudio de los efectos de daño por desplazamiento, mientras que se utilizan fuentes de radiación gamma y rayos X para alcanzar dosis representativas de daño por ionización.

Una opción de menor coste son los aceleradores de partículas, con los que se alcanzan altas tasas de dosis y es posible un buen control de las condiciones experimentales, en particular de alto vacío y temperatura. Los iones de alta energía pueden simular el daño neutrónico, con la ventaja de que no se produce la activación del material, mientras que con electrones se simula el daño producido por radiación ionizante. De este último tipo es la instalación ‘Van de Graaff’ del CIEMAT, de especial interés al ser una de las pocas que existen con la posibilidad de realizar medidas durante irradiación.

Un tipo específico de aceleradores son los implantadores de iones, de baja energía y como principal función, además del dopado en la industria semiconductor, el estudio de los efectos de la introducción de átomos en la materia. En esta tesis, el implantador de iones de 60 kV se ha utilizado para recrear el efecto del bombardeo de iones de He en alúmina, y el estudio de propiedades eléctricas y luminiscentes mediante dispositivos de medida desarrollados para tal fin.

### 4.1 El acelerador Van de Graaff

La fuente de radiación utilizada para los distintos tipos de experimentos es un acelerador de iones tipo Van de Graaff de 2 MV de la compañía ‘*High Voltage Engineering Corporation*’ adquirido en 1953 por la entonces ‘Junta de Energía Nuclear’ (en la actualidad CIEMAT), y que, si bien se utilizó durante sus primeros años en el campo de la física nuclear, a partir de los años 70 mediante su adaptación para su uso con electrones se

ha dedicado exclusivamente al estudio del daño por radiación en materiales aislantes, sobre todo para aplicaciones en fusión.

El edificio que alberga el acelerador se clasifica como instalación radiactiva de segunda categoría, y consta de dos niveles: sótano y planta baja, separadas por un espesor de 50 cm de hormigón como medio de protección contra radiación. El sótano comprende la nave donde se sitúa el acelerador, y la sala de control contigua. La nave se encuentra blindada mediante un muro de hormigón de 50 cm y dos puertas de hierro y plomo.

Además de los sistemas de seguridad convencionales, este tipo de instalación requiere de un minucioso control radiológico, con una permanente vigilancia dosimétrica personal y de área y un sistema de seguridad por enclavamientos, que impide que el acelerador pueda ser puesto en marcha cuando cualquiera de las puertas se encuentre abierta.

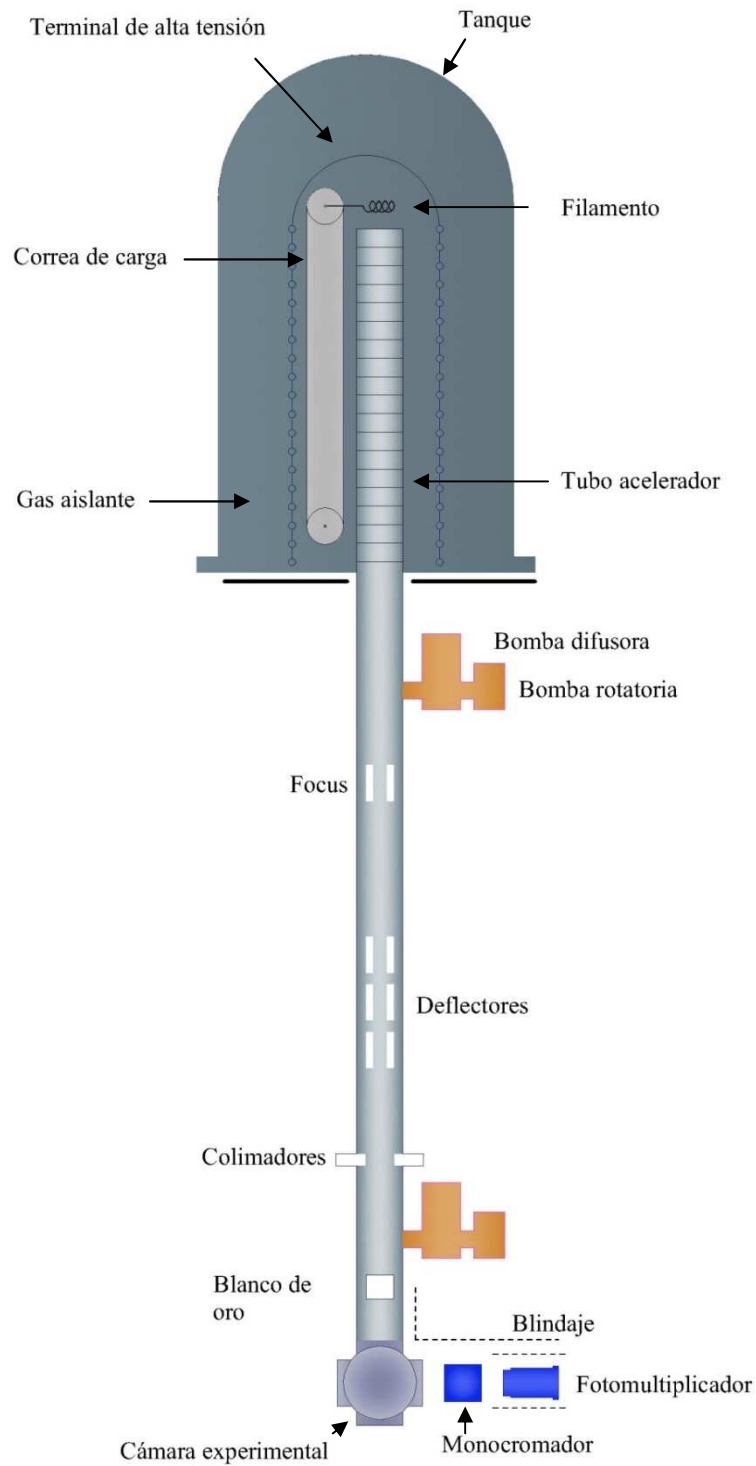
El acelerador, y los distintos elementos que forman parte de la línea experimental se muestran en la figura 4.1, así como la localización de la cámara donde se realizan las medidas de radioluminiscencia y conductividad eléctrica de los que se hablará con más detalle en capítulos posteriores.

La puesta en marcha del acelerador, cualquier operación necesaria durante su funcionamiento, y el seguimiento de los experimentos se realizan desde la sala de control debido a los altos niveles de radiación dentro de la nave, cuyo valor depende de la energía e intensidad del haz de electrones, y también de su estabilidad, ya que desviaciones en la trayectoria provocan mayor radiación de frenado por impacto en el tubo del acelerador y elementos de la línea tales como mandíbulas o colimadores. Varios monitores de radiación en la nave permiten detectar cualquier anomalía, además de proporcionar una estimación adicional de la tasa de dosis recibida en la muestra.

El acelerador consta básicamente de dos partes, un generador de alta tensión y un tubo acelerador. Por medio de una fuente de alto voltaje y unos peines de puntas se inyectan electrones en la correa de carga. Esta correa, de goma, se mueve gracias a dos poleas, una de ellas conectada a un motor. La carga es transportada mecánicamente hasta el interior del terminal de alto voltaje, donde se recogen gracias a otro peine similar al anterior. De este modo se carga el terminal, que constituye una de las placas de un condensador



formado junto con el tanque y que se sostiene mediante una columna que mantiene un gradiente de potencial uniforme hasta tierra.



**Figura 4.1.** Acelerador Van de Graaff y línea experimental

El tanque contiene una mezcla de gases ( $N_2$  y  $CO_2$  a 25 bar) que lo aísla eléctricamente del generador. Esta mezcla de gases, al reducir el recorrido libre medio de los electrones, permite mantener una diferencia de potencial de hasta 2 millones de voltios entre el terminal de alta tensión y tierra a muy corta distancia y en presencia de altos niveles de radiación ionizante.

El movimiento de la segunda polea se aprovecha gracias a un alternador que produce la energía eléctrica necesaria para calentar un filamento que, por emisión termoiónica, producirá los electrones que van a ser acelerados. Dependiendo de la potencia suministrada, se pueden alcanzar corrientes de haz de hasta 150  $\mu A$ .

Los electrones introducidos en el tubo del acelerador se aceleran a lo largo de éste alcanzando una energía determinada por el voltaje conseguido por el generador, cuyo sistema de estabilización consigue variaciones típicamente  $< 10$  kV en irradiaciones a 2 MV. El tubo consiste en una sucesión alterna de anillos metálicos (electrodos) y aislantes que permiten un gradiente uniforme de tensión y por tanto una aceleración continua de los electrones, además de su focalización. A la salida del tubo tendremos un diámetro de haz no superior a 1 cm, que posteriormente se puede ajustar gracias a una lente electromagnética y direccionar mediante deflectores.

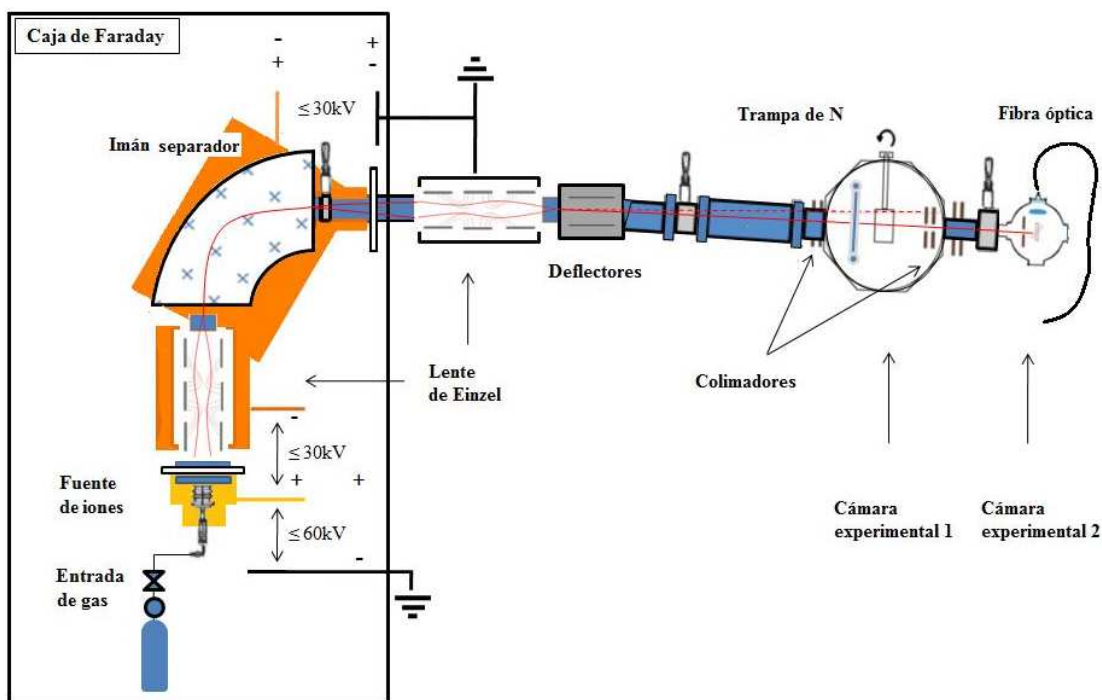
El control de la intensidad, perfil y posición del haz de electrones se realiza a través de diversos sistemas a lo largo de la línea experimental: colimadores de distintas geometrías delimitan la forma del haz y permiten calcular su densidad, mientras que la corriente total se puede medir directamente en el blanco de oro, que se introduce en el sistema mediante un sistema electroneumático. El perfil del haz se puede visualizar mediante la introducción de un cristal de cuarzo en la línea, cuya respuesta luminiscente se dirige mediante un espejo hasta una cámara CCTV que se encuentra blindada contra la radiación.

Tanto el tubo acelerador como la línea se mantienen en alto vacío ( $\leq 10^{-6}$  mbar) gracias a un sistema de bombas difusoras, rotatorias y turbo-moleculares.

## 4.2 El implantador de iones

El implantador de iones, construido en 1982, es de la compañía Danfysik. La energía máxima de aceleración, de 60 keV, no es suficiente para la producción de radiación de frenado, lo que hace que la instalación sea significativamente más sencilla que la anterior, permitiendo el acceso a los distintos elementos durante operación.

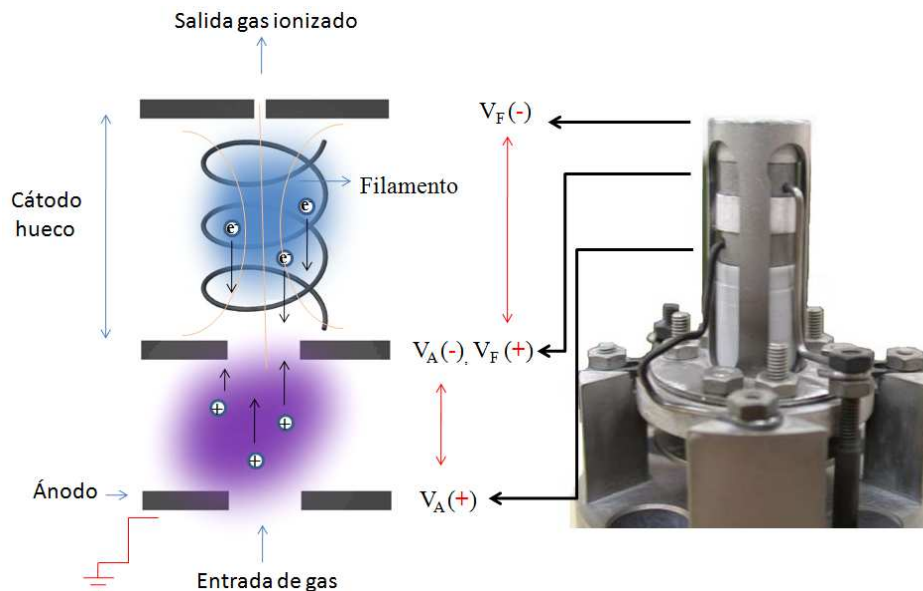
La estructura básica de la máquina, que comprende las etapas de producción de iones, aceleración y separación de masas se encuentra en el interior de una caja de Faraday con conexión a tierra y con un sistema de seguridad por enclavamientos que impiden conectar las fuentes de alta tensión con la puerta abierta. La línea y las cámaras de implantación así como los diversos dispositivos de medida se encuentran en el exterior. En la figura 4.2 se muestra la disposición de cada uno de los componentes que forman parte del sistema, y la desviación de  $\sim 2^\circ$  del tubo del implantador que permite la eliminación en el haz de los iones neutralizados cuya medida es irrealizable.



**Figura 4.2** Implantador de iones

En la actualidad, la fuente de iones de cátodo hueco modelo 911A que permite la obtención de iones a partir de sólidos y gases se utiliza, con una ligera modificación, exclusivamente con gases. Dependiendo del ion elegido, y para una extracción de 30 kV, se pueden obtener haces con corrientes de hasta 200  $\mu\text{A}$ .

La ionización del gas incorporado se produce gracias a una corriente de electrones generados por un filamento de tungsteno a alta temperatura. En la figura 4.3 se muestra la posición del filamento, conexiones eléctricas, y orificios de entrada y salida de gas. Las piezas metálicas están fabricadas en tántalo (cátodo) y tungsteno (ánodo), mientras que las piezas aislantes intermedias son de nitruro de boro.



**Figura 4.3.** Dibujo esquemático (a) fotografía (b) de la fuente de iones

Tras la fuente de iones, un solenoide para la creación de un campo magnético compensatorio al generado por el mismo filamento permite maximizar la ionización del gas y la extracción de carga. Los iones positivos generados se aceleran mediante polarización  $\leq 30$  kV del electrodo de extracción hasta una lente electrostática. Esta lente tipo Einzel consiste en 3 cilindros metálicos sometidos a diferentes potenciales que crean un campo eléctrico capaz de focalizar el haz de iones antes de pasar al separador de masas (imán de 90°, de doble foco). Aquí, la aplicación de un campo magnético perpendicular a las cargas aceleradas, induce una aceleración que curva su trayectoria dependiendo de su

relación masa/carga, permitiendo ajustar el plano focal del isótopo elegido en la salida del imán separador, en el rango de 1 a 300 u.m.a., con una resolución de 0.1 u.m.a. A la salida del imán, existe un monitor de perfil de haz, cuya señal se visualiza en un osciloscopio, y que constituye el primer elemento de control directo del haz, que se complementa con una serie de colimadores en distintas posiciones a lo largo de la línea del implantador. A continuación, una segunda fuente de alta tensión permite aplicar un voltaje positivo o negativo de 30 kV, consiguiéndose una energía final de entre aproximadamente 2 y 60 keV.

El sistema de vacío está formado por tres bombas difusoras, asistidas por el mismo número de rotatorias, más varias bombas para la generación de vacío previo. La presión de trabajo es de  $\sim 10^{-6}$  mbar, y se ha incluido una trampa criogénica de nitrógeno líquido como medida adicional para minimizar cualquier posible contaminación de las muestras.

### **4.3 Radiación ionizante y desplazamiento.**

En cada una de las dos instalaciones se producen partículas cargadas de alta energía en rangos bien diferenciados y con particular efecto en la materia.

Los electrones de 1.8 MeV tienen un alcance en SiC y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de varios milímetros, superior al espesor de las muestras utilizadas, por lo que se consideran irradiadas en todo su volumen, si bien el área de irradiación queda definido por el colimador inmediatamente anterior. A lo largo de su recorrido pierden energía principalmente por ionización del medio, aunque debe considerarse también una porción de energía que consigue generar desplazamientos atómicos.

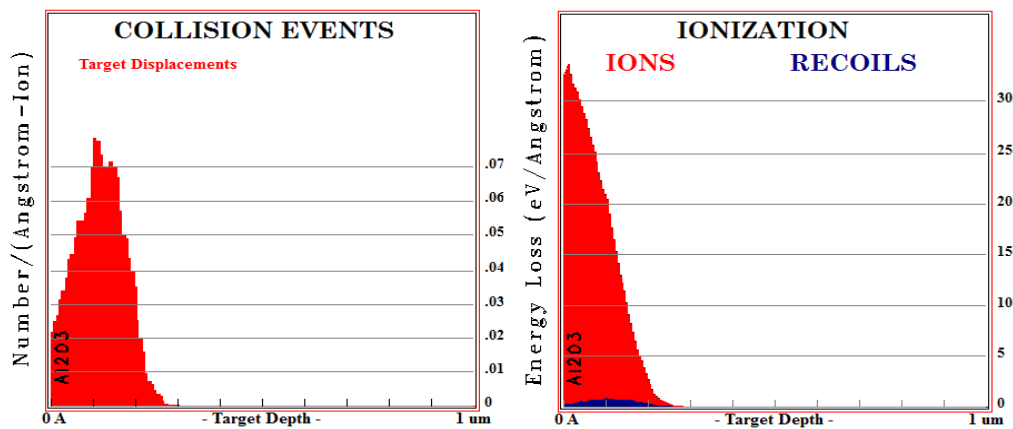
El cálculo de daño por desplazamiento ejercido por irradiación se puede estimar a partir del cómputo de defectos puntuales fácilmente detectables tales como la creación de centros F en óxidos metálicos. Sin embargo, la producción de un solo tipo de defecto y su cuantificación son tareas extremadamente complicadas.

Los cálculos teóricos disponibles en la literatura son escasos. Para la estimación del desplazamiento en los experimentos con electrones se han utilizado las secciones eficaces obtenidas por O. S. Oen [45] para colisiones elásticas (Rutherford) con iones de diferente Z y teniendo en cuenta distintas energías de desplazamiento:

Tomando una sección eficaz de desplazamiento de 21 b para electrones de 1.8 MeV con un umbral de desplazamiento para el oxígeno de 30 eV, y una corriente de electrones en la muestra de  $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  se obtiene un número de desplazamientos por segundo aproximado de  $2.6 \cdot 10^{12}$ , lo que corresponde a  $1.3 \cdot 10^{-10}$  dpa/s.

La energía total por unidad de masa impartida por el haz de electrones, en alúmina  $\rho = 3.98 \text{ g}/\text{cm}^3$  y en 3 mm de profundidad es de 750 Gy/s. La sustracción de la porción de energía que se invierte en desplazamiento teniendo en cuenta un umbral de 30 eV y que se ha estimado en  $\sim 10 \%$  resulta en una tasa de dosis de radiación ionizante de  $\sim 675 \text{ Gy}/\text{s}$ .

Es más sencillo calcular, mediante simulación con el código SRIM [46], basado en métodos de Montecarlo, la ionización y el desplazamiento producido por iones  $\text{He}^+$ . En implantaciones a 45 keV en alúmina, y ángulo de incidencia de  $45^\circ$ , se obtienen las siguientes gráficas de producción de desplazamiento e ionización:



**Figura 4.4** Cálculos de daño por desplazamiento (a) e ionización (b) en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  producido por  $\text{He}^+$  45 keV (SRIM 2008)

El número medio de desplazamientos producidos por cada ion incidente y unidad de longitud de penetración es de  $\sim 0.03$ . Con un flujo de iones de  $10^{12} \text{ ion}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$  se obtiene  $2.5 \cdot 10^{-5}$  dpa/s.

Por integración de la gráfica 4.4b, las pérdidas por ionización representan el 86 % de la energía incidente lo que, sustraído a la energía total depositada por este mismo flujo de

iones  $\text{He}^+$  de 45 keV y con una penetración de unos 200 nm representa unos 170 kGy/s de radiación ionizante.

Estos valores para daño por ionización y desplazamiento, aunque aproximados, resultan de gran utilidad en la comparación entre resultados obtenidos con distintas fuentes de radiación y en distintas condiciones de energía o corriente de haz, en particular en el contraste de los resultados obtenidos durante colaboración con el Instituto de Investigación de Materiales de la Universidad de Sendai (Japón), en el capítulo 6.

## 5. Otros métodos de análisis

Como apoyo a la investigación se han llevado a cabo medidas adicionales utilizando diferentes métodos de análisis (XRD<sup>1</sup>, SEM-EDX<sup>2-3</sup>), en equipos disponibles en las instalaciones del CIEMAT y realizadas por técnicos especialistas. Todas estas técnicas no destructivas y basadas en la interacción de la radiación con la materia, han resultado fundamentales para la determinación, antes y después de irradiación, de la estructura cristalina de las muestras (difracción de rayos X o XRD por sus siglas en inglés), su morfología microestructural (microscopio electrónico de barrido o SEM), o su composición química (dispersión de energías de rayos X o SEM-EDX).

Así mismo, se ha recurrido a servicios externos para la obtención de imágenes con el microscopio de fuerzas atómicas (AFM<sup>4</sup>) y de transmisión (TEM<sup>4</sup>) de algunas de las muestras.

De reciente adquisición en el grupo de Materiales para Fusión del CIEMAT, el equipo SIMS<sup>3</sup> (Espectroscopía de masas de iones secundarios) permite la medida con alta sensibilidad de la composición química superficial y su perfil en profundidad. Esta técnica se ha comenzado a utilizar durante la última etapa de la toma de medidas y ha proporcionado resultados muy preliminares pero de interés en el estudio de la degradación superficial de las alúminas bajo bombardeo iónico (Apéndice II).

---

<sup>1</sup>Luis Gutierrez Nebot, Unidad de residuos de alta actividad, CIEMAT.

**Difractómetro "X'Pert-MPD" de la firma PHILIPS.**

<sup>2</sup> Yolanda Encina y Carlos Novillo, Unidad de Microscopía y Análisis de Superficie, CIEMAT

**Microscopio electrónico de barrido HITACHI S-2500, 30 KV**

<sup>3</sup> Fernando Sánchez y Marina Verdú, División de Tecnología de Fusión, CIEMAT.

**Equipo SEM-EDS: Auriga Compact de Zeiss, máximo 30 kV y sensor SDD.**

**Equipo SIMS: De Hiden Analytical, cuadrupolo analizador de masas HAL8, cañón de iones IG20 (Oxígeno/Argón).**

<sup>4</sup> Centro Nacional de Microscopía Electrónica, Universidad Complutense de Madrid.

**AFM multimode de Nanoscope III A (Bruker)**





**-- Parte I --**

Efectos de la radiación en carburo de silicio



## 6. Efectos de la radiación en carburo de silicio

### 6.1 Introducción

El diseño de composites tipo SiC/SiC para fusión necesita de cierto conocimiento previo de los mecanismos de producción de daño por radiación, en primer lugar para el material base. La información disponible es escasa, por lo general enfocada al uso de SiC como componente electrónico en aplicaciones aeroespaciales y para irradiaciones con partículas pesadas y protones de alta energía.

En el contexto de fusión, la mayoría de los experimentos han sido realizados con neutrones e iones a elevadas dosis ( $> 1$  dpa), cubriendo los rangos esperados en los futuros ITER y DEMO. Sin embargo, se ha observado una importante modificación en la conductividad eléctrica y en la estructura cristalina de muestras irradiadas con electrones para dosis de desplazamiento  $< 10^{-4}$  dpa, resaltando el papel que la radiación ionizante puede tener en los procesos de daño y sugiriendo la posibilidad de que sea éste el origen primario de la degradación incluso durante la irradiación con neutrones.

Son importantes por tanto las medidas a bajas dosis que pueden ayudar a entender mejor los procesos involucrados en la degradación del material a dosis mayores, y en concreto en cuanto a conductividad eléctrica, ya que la mayoría de los estudios existentes se centran en las propiedades mecánicas y térmicas.

En este trabajo, y haciendo uso de las instalaciones anteriormente descritas, se ha llevado a cabo el estudio del efecto de la radiación ionizante en la conductividad eléctrica tanto en volumen como en superficie del SiC. Se ha observado el comportamiento durante irradiación y también los efectos de la acumulación de dosis y de diferentes condiciones de irradiación tales como la presencia de un campo eléctrico o la temperatura, parámetro que resulta clave en los procesos de daño.

Un efecto inmediato de la radiación ionizante en la mayoría de los materiales cerámicos es la emisión de luz, por la excitación de defectos y/o impurezas presentes inicialmente, y aquellas que se producen como consecuencia de la radiación. La luminiscencia puede constituir por lo tanto una fuente de información directa del estado del material, si bien de difícil interpretación.

Para examinar el posible uso de la luminiscencia como método de caracterización de materiales, se han realizado de forma sistemática medidas de RL durante irradiación con electrones de 1.8 MeV para diferentes temperaturas y tasas de dosis. En las mismas condiciones, se han analizado los espectros luminiscentes de otros elementos que se encuentran en proporción variable en algunos de los tipos de carburo de silicio para facilitar la tarea de identificación de bandas de emisión. Así mismo, se ha investigado la posible emisión de varios compuestos reforzados tipo SiC/SiC.

Paralelamente a los estudios de caracterización de SiC que se han llevado a cabo en las instalaciones del CIEMAT, se ha planteado una serie de medidas en colaboración con el Instituto de investigación de Materiales de la Universidad de Sendai, Japón (IMR). Mediante la puesta en común de resultados obtenidos en dos instalaciones muy diferentes se pretende impulsar el desarrollo de la técnica de la luminiscencia como método de caracterización de materiales en fusión.

Por último, se han analizado posibles cambios microestructurales por efecto de radiación con electrones y bombardeo iónico en SiC mediante las diversas técnicas espectroscópicas que se mencionan en el capítulo 5.

## **6.2 Muestras utilizadas**

Para el estudio de la degradación eléctrica inducida por radiación se han examinado tres tipos de SiC monolítico, que en adelante se nombrarán según su método de fabricación (ver métodos de fabricación en sección 2.3), y que han sido obtenidas de distintas casas comerciales.

El carburo de silicio '*Hot Pressed*' (HP-SiC), de Goodfellow, se presenta en forma de planchas 50 x 50 x 2 mm<sup>3</sup>, que cortamos en piezas de aproximadamente 10 x 10 mm<sup>2</sup> y 2 mm de espesor. Mediante XRD y SEM se ha determinado que se trata de un material muy cristalino con un tamaño de grano regular ( $\leq 10 \mu\text{m}$ ), presencia de politipo 6H en más de un 70 %, y aproximadamente un 10 % de fase romboédrica. Existe además una fase de silicio amorfo segregada en las fronteras de grano, y cierta cantidad de C libre cristalino en forma cúbica (diamante) y hexagonal (grafito). Los análisis de EDX dan un contenido en Si y C de 65.8% y 17 % respectivamente, que indica un exceso de Si en el compuesto,

cuya relación nominal en peso es de 70 % Si y 30 % C. Así mismo, muestran un contenido significativo en aluminio ( $\sim 0.6$  %) y oxígeno (16.5 %), que en parte podría encontrarse en forma de alúmina, frecuentemente utilizado como agente de ayuda en la sinterización, o sílice.

También de Goodfellow, las muestras de '*Reaction Bonded*' (RB-SiC) se extraen a partir de barras de 15 mm de diámetro, cortadas en discos de aproximadamente 1 mm de espesor. En este caso los análisis revelan también una alta cristalinidad, con un 90 % de fase hexagonal (6H) y un 10 % de silicio libre en forma cristalina, y granos no uniformes. No ha sido posible la determinación de impurezas presentes en RB-SiC (pureza del 99 % según fabricante) mediante EDX, con un límite de detección  $\sim 1000$  ppm.

El SiC fabricado por Deposición Química en fase de Vapor (CVD-SiC), de Mitsuiizousen Co., guarda una buena relación estequiométrica, es de estructura cúbica (3C) con orientación (111) y muy alta pureza (99.9995 %). Se presenta en planchas de 0.76 mm de espesor, con una de sus caras pulida.

Se ha incluido un cuarto material para las medidas de radioluminiscencia, de la compañía Tankeblue. Fabricado por Deposición Física en fase de Vapor (en adelante PVD-SiC), posee una forma cristalina hexagonal con orientación (0001) y ha sido dopado con nitrógeno, impureza dadora. Tiene un *bandgap* de 3.02 eV. Se produce en forma de discos de 50 mm de diámetro y entre 330 y 430  $\mu\text{m}$  de espesor, con una de sus superficies pulida ( $R_a \leq 0.5$  nm).

La tabla 6.I recoge las principales características de los materiales de estudio:

**Tabla 6.I** Principales características de las muestras examinadas (SiC monolítico)

	<b>HP-SiC</b> Goodfellow	<b>RB-SiC</b> Goodfellow	<b>CVD-SiC</b> Mitsuizousen Co	<b>PVD-SiC</b> Tankeblue
<b>Fabricación</b>	<i>Hot pressing</i>	<i>Reaction Bonding</i>	<i>Chemical Vapor Deposition</i>	<i>Physical Vapor Deposition</i>
<b>Densidad</b>	3.15 g/cm <sup>3</sup>	3.10 g/cm <sup>3</sup>	3.21 g/cm <sup>3</sup>	3.21 g/cm <sup>3</sup>
<b>Microestructura</b>	Granos uniformes equiaxiales $\leq 10\mu\text{m}$	Granos alargados 10-20 $\mu\text{m}$	Granos no uniformes equiaxiales $\leq 10\mu\text{m}$	Nanocristales $\sim 30\text{ nm}$
<b>Politipo</b>	6H	6H	3C	6H
<b>Segundas fases</b>	15R-SiC Si amorfo C cristalino	Si cristalino	---	---
<b><i>Bandgap</i><sup>1</sup></b>	3.08 eV	3.08 eV	2.36 eV	3.02 eV
<b>Imp. típicas</b>	B, Al	B, Al, N	B, Al, P, S	N, Al, Ni, S
<b>Otras características</b>	Impurezas <sup>2</sup> Al, Fe, Si	Impurezas <sup>2</sup> Al, Fe, Si	Alta pureza 99.9995 %	Dopado con N Orientación < 0001 >

<sup>1</sup>*Bandgap* según politipo (300 K) [47-48]

<sup>2</sup>Impurezas detectadas por EDX (ver cap. 5)

Se dispone de algunos composites cerámicos tipo SiC/SiC procedentes de distintos laboratorios, cuyas características se recogen en la tabla 6.II.

- Por medio de ENEA (Agencia Italiana para la Energía Atómica), y procedentes de ‘Ube Industries’, Japón, se han adquirido muestras 2D y 3D, fabricadas mediante CVI (*Chemical Vapor Infiltration*). El proceso de fabricación comprende un recubrimiento de C de 50 nm de las fibras ( $\beta$ -SiC, Tyranno SA3) y posterior infiltrado de la matriz, también de estructura cúbica. Posteriormente se ha añadido una deposición de 100-150  $\mu\text{m}$  de espesor de  $\beta$ -SiC por CVD para reducir la porosidad. Las fibras constituyen un 41 % del volumen total en el tejido 2D, y un 28.5% en el caso 3D.

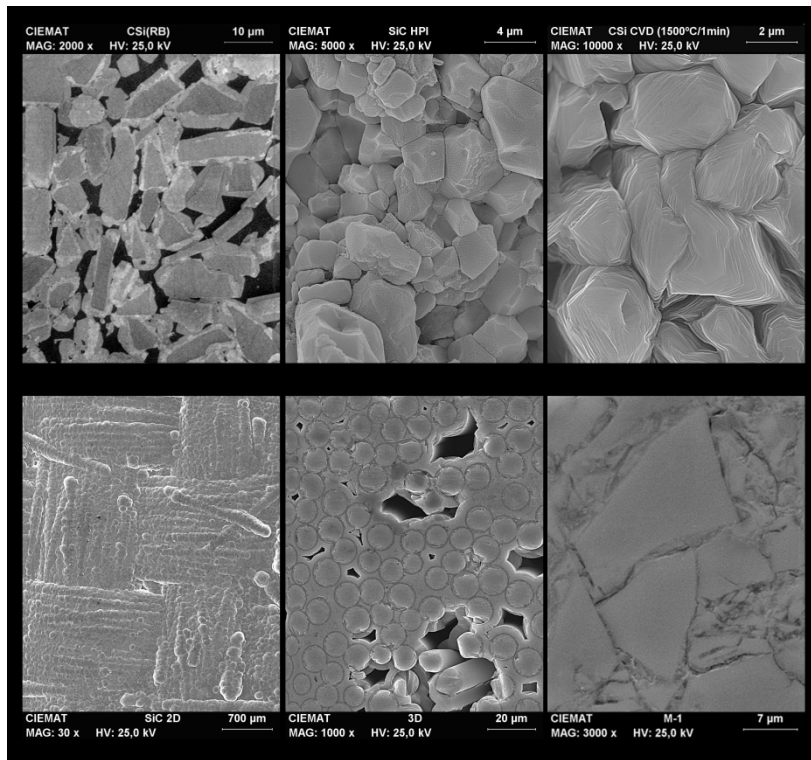
- Cedidos por la Universidad Nacional de Tecnología de Defensa (China), se han analizado compuestos 3D SiC-SiC fabricados por PIP (*Polymer Infiltration and Pyrolysis*) y sus constituyentes (fibra y matriz) por separado. Las fibras (KD-I) contienen una fase de  $\beta$ -SiC cristalino y una fase de Si-C-O y C libre, y se recubren de una deposición de pirocarbono. Se dispone de dos tipos de matriz desarrollados a partir diferentes precursores poliméricos de PCS (policarbosilano) y LPVCS (precursor líquido con grupos activos Si-H y  $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ). Ambas matrices son amorfas, con una pequeña cantidad de SiC cúbico, y cristalizan en este sistema tras un tratamiento térmico a 1800 °C. La fracción volumétrica de fibras del compuesto es del 40 %.

**Tabla 6.II** Características principales de las muestras utilizadas (Composites SiC/SiC)

	Tipo	Fabricación	Fibra	Recubrimiento	Matriz	T. Térmico matriz
SiC/SiC ENEA	2D	-CVI-	Tyranno SA3 $\beta$ -SiC	Deposición de C por CVD	CVD $\beta$ -SiC	---
	3D					
SiC/SiC NUDT	3 D	-PIP-	KD I	Pirocarbono depositado por CVD	PCS	1800 °C (M-1)
						No (M-2)
					LPVCS	1800 °C (M-4)
						No (M-3)

Las micrografías de las muestras, obtenidas con el microscopio electrónico de barrido (excepto PVD-SiC, para la que la resolución de SEM no es suficiente para revelar su microestructura), se presentan en la figura 6.1, donde se puede apreciar la forma y tamaño de grano de HP, RB y CVD-SiC, la estructura de filamentos de las muestras CVI-SiC/SiC 2D y 3D y la microestructura de una de las matrices que forman parte de los compuestos PIP-SiC/SiC.





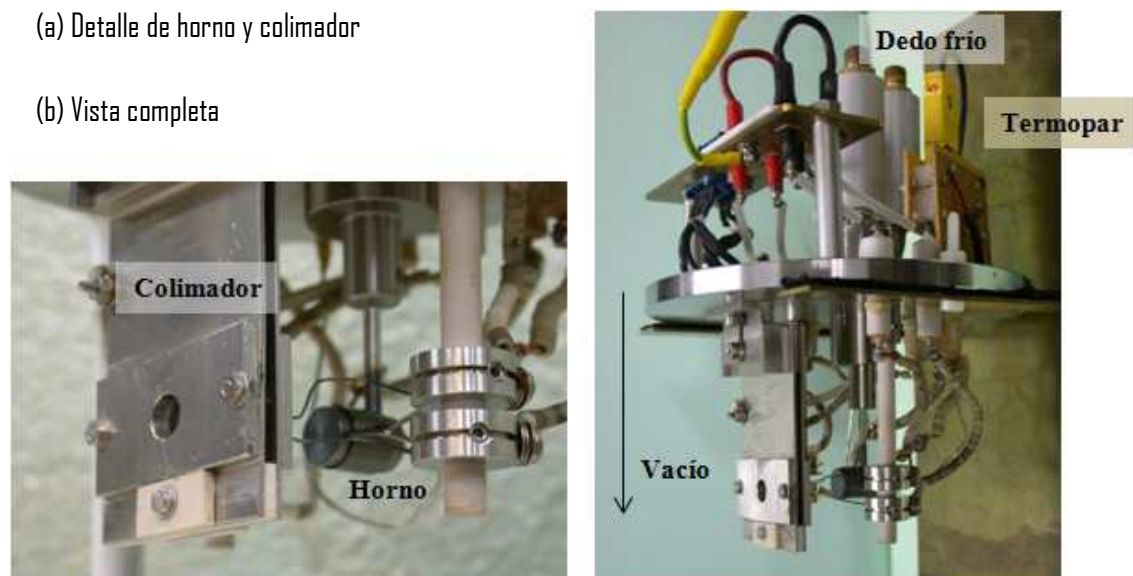
**Figura 6.1** Imágenes SEM de las muestras HP-SiC, RB-SiC, CVD-SiC, SiC/SiC y M-1

Dependiendo de los análisis posteriores a realizar para algunas muestras seleccionadas, es necesario un pulido mecánico, para lo que se utilizan lijas de diamante de distintos grosores. El pulido no se aplica a todas las piezas puesto que supone una pérdida de adherencia de los contactos eléctricos depositados en la muestra por pulverización catódica en el caso de las medidas de conductividad. Antes de ser introducidas en el sistema de vacío, las muestras se limpian mediante ultrasonidos en un baño de acetona, y aclarado con agua desionizada.

### 6.3 Efectos de la radiación en la conductividad eléctrica

#### 6.3.1 Sistema de medida de la conductividad eléctrica

Las medidas de conductividad se llevan a cabo en la cámara experimental de la línea del acelerador (fig. 4.1). Ésta consiste en una pieza fabricada en acero fija en la línea en la que se pueden alojar diversos tipos de porta-muestras dependiendo de las medidas a realizar. Los porta-muestras sellan la cámara permitiendo irradiación en alto vacío ( $10^{-6}$  mbar), y al tener medidas estándar son intercambiables, pudiéndose utilizar tanto en el acelerador como en el implantador. Para la realización de las medidas de conductividad eléctrica se ha utilizado el porta-muestras de la figura 6.2:

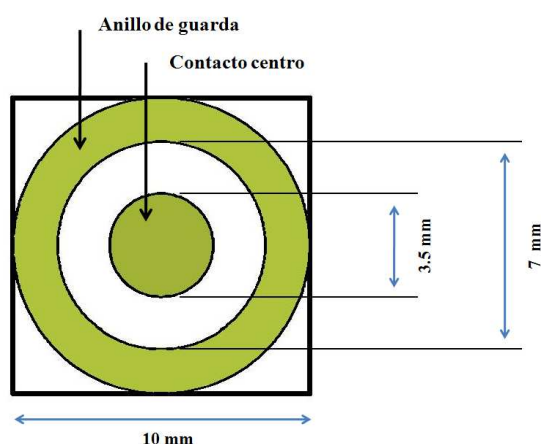


**Figura 6.2** Porta-muestras para la medida de la conductividad

El haz atraviesa un colimador fijo en la línea y dos colimadores adicionales localizados en la cámara de irradiación a escasos centímetros de la muestra (fig. 6.2a) que definen el área de irradiación y permiten medir su intensidad. Centrado en el mismo eje se sitúa el horno, consistente en una espiral de cable calefactor (Thermocoax) que aporta calor por efecto Joule, recubierta de una pieza cilíndrica de acero que proporciona el contacto térmico a la muestra. Se utilizan reflectores metálicos en el interior de la cámara para

evitar pérdidas de calor radiativas, considerables a partir de  $> 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ . El control de la temperatura se realiza por ordenador, mediante un programa tipo 'PID', que toma como valores de entrada la lectura de dos termopares, uno situado en el horno y otro en contacto con la cara inferior de la muestra y que permite seleccionar parámetros tales como la velocidad de calentamiento. Con este sistema, y un circuito de refrigeración por agua (dedo frío), se consiguen rampas de calentamiento uniformes, y temperaturas de hasta  $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Para las irradiaciones a alta temperatura, hasta  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ , ha sido necesario modificar el sistema de calentamiento, con la sustitución del cable calefactor del horno por uno de alta temperatura (Inconel 600), y la mejora del sistema de refrigeración en la parte superior de la cámara, donde se localizan las soldaduras de las conexiones eléctricas.

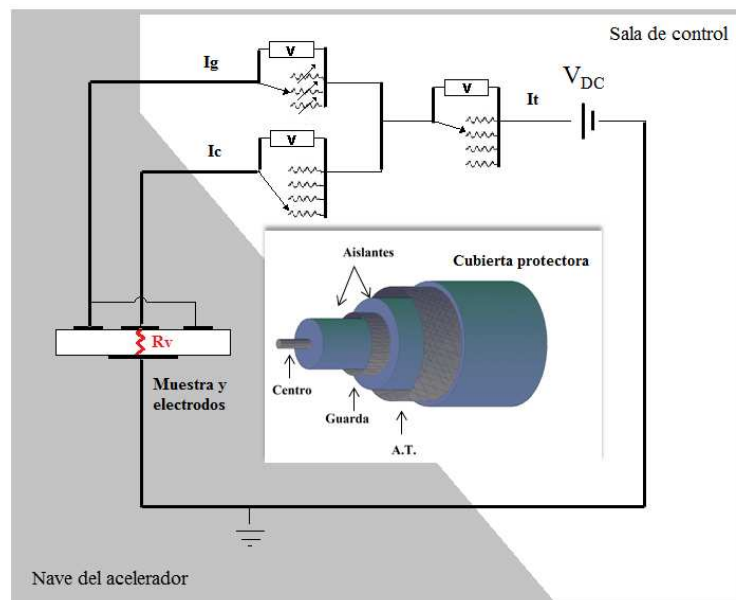
La preparación de las muestras incluye la deposición de unos contactos de oro en ambas caras por medio de la técnica de 'pulverización catódica' (fig. 6.3). En la parte superior, dos electrodos concéntricos mantenidos al mismo potencial permiten mantener un campo eléctrico uniforme junto con el electrodo inferior conectado a tierra, minimizando las corrientes en superficie y permitiendo así una medida de la conductividad precisa en el volumen mediante la aplicación de un voltaje entre ambas caras.



**Figura 6.3** Electrodo depositado por pulverización catódica

La muestra se coloca encima del horno (contacto de tierra) sujetándose mediante cuatro hilos de tungsteno, los cuales ejercen una presión tipo palanca en la muestra con su punto de apoyo en las barras de macor que se pueden ver en la figura 6.2. Dos de ellos actúan como contacto eléctrico para el anillo de guarda y los otros dos para el electrodo central. Esta disposición permite la medida directa de la resistencia de los propios contactos antes y después de irradiación, de gran importancia para materiales de baja resistividad.

La medida de la conductividad se realiza a partir de la aplicación de una diferencia de potencial en los extremos de la muestra, y la lectura directa de la corriente en el circuito de la figura 6.4. Se dispone de equipos para la aplicación de una diferencia de potencial en el rango de mV- kV, y se tiene una sensibilidad en la medida de corriente en un rango de mA a pA, lo que permite la medida de resistencias desde unos pocos ohmios hasta  $> 10^{15} \Omega$ . Las medidas se realizan en alto vacío, por lo que es necesaria la introducción por medio de pasa-muros aislantes el cableado que forma parte del circuito de medida así como del horno, termopares y colimadores del sistema.

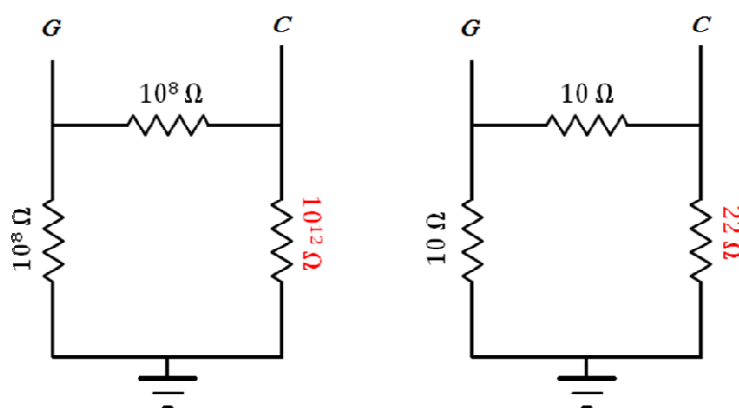


**Figura 6.4** Esquema del circuito eléctrico de medida de la conductividad eléctrica

El ajuste de diferencia de potencial entre los anillos de guarda y centro se realiza por medio de un conjunto de resistencias variables, comprobándose en todo momento con una precisión de  $< 10 \mu\text{V}$  gracias a un voltímetro adicional en paralelo (no incluido en la figura).

Los altos niveles de radiación presentes hacen que la dirección de los experimentos deba hacerse desde la sala de control, lo que supone el alojamiento de cables de más de 25 m de longitud para la ejecución de las medidas de conductividad. En esta instalación, donde en general se desean medir resistencias muy grandes del orden de  $10^{14}$ - $10^{16} \Omega$  mediante la aplicación de un voltaje DC de  $\sim \text{kV}$ , se utilizan cables triaxiales, con mayor apantallamiento frente al ruido que los habituales coaxiales. El conductor central, unido al electrodo centro en la muestra, y la primera malla conductora o guarda, se mantienen al mismo potencial, por lo que la corriente de fuga entre ellos es prácticamente nula.

La verificación del sistema se realiza a partir de resistencias de valor conocido, en una configuración tal que permita simular las condiciones reales de medida. En la figura 6.5 se muestran dos ejemplos, para valores altos (a) y bajos (b) de resistencia con elevadas corrientes de fuga en la superficie:



**Figura 6.5** Conjunto de resistencias de calibración para el sistema de medida de conductividad

### 6.3.2 Medidas de conductividad eléctrica

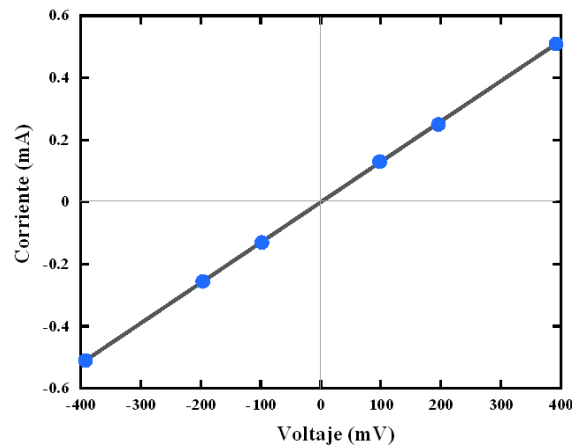
El estudio del efecto de la radiación ionizante en la conductividad eléctrica del carburo de silicio se ha realizado en tres tipos de muestras (HP-SiC, RB-SiC y CVD-SiC). El sistema experimental admite la medida de la conductividad eléctrica tanto en volumen como en superficie con la aplicación de un voltaje que se elige en función de la resistividad de la muestra (0.1 V para HP y RB, 1 V para CVD) y en función de la caída de tensión en una serie de resistencias (ver fig. 6.4). La medida de la conductividad eléctrica se realiza antes, durante y después de irradiación con electrones de 1.8 MeV, con una tasa de dosis de  $\sim 7$  kGy/s, y  $\sim 10^{-9}$  dpa/s de desplazamiento, que permite considerar un daño principalmente por ionización.

En general las irradiaciones se realizan a 450 °C, temperatura del orden del rango esperado para estos materiales en fusión, alcanzando dosis de irradiación de 420 MGy. Se ha extendido el estudio de la degradación del carburo de silicio para irradiaciones en un rango de temperaturas comprendidas entre 290°C, mínima permitida por el calentamiento del haz a  $\sim 7$  kGy/s y los 900 °C, máxima temperatura de trabajo de SiC en los futuros reactores de fusión. Además, se ha utilizado un haz muy bajo, equivalente a una tasa de dosis entre 75-375 Gy/s, para obtener algunos datos durante irradiación a baja temperatura.

Esta serie adicional de medidas se han realizado en HP-SiC, por lo que se ha obtenido una nueva partida de material de la misma casa comercial, y por tanto con características supuestamente equivalentes. Sin embargo, los experimentos ponen de manifiesto una gran diferencia entre ambos (HP L1 y HP L2). Los valores de conductividad eléctrica a 20 °C antes de irradiar difieren en más de un orden de magnitud, e incluso existen diferencias notables entre muestras obtenidas de una misma plancha, como se verá más adelante.

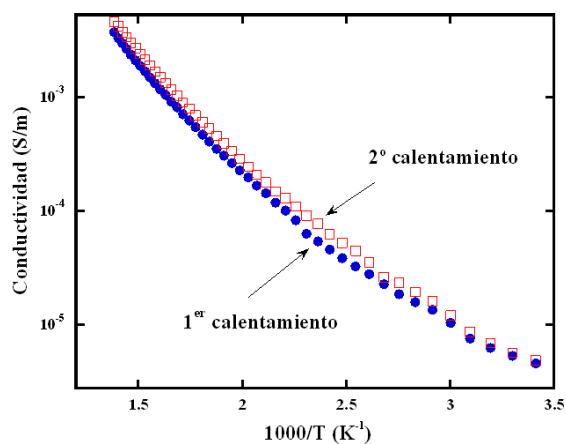
Los valores de resistencia que se van a medir son bajos, por lo que es importante tener en cuenta la calidad de los contactos eléctricos. Antes y después de la irradiación se comprueba tanto el valor de su resistencia como su comportamiento óhmico, encontrándose de entre 0.5 y 10  $\Omega$ , y una relación I-V correspondiente a un buen contacto óhmico, de manera que quede bien definido el valor de la conductividad para cualquier voltaje aplicado.

La característica I-V de una muestra de HP-SiC a baja temperatura se muestra en la figura 6.6:



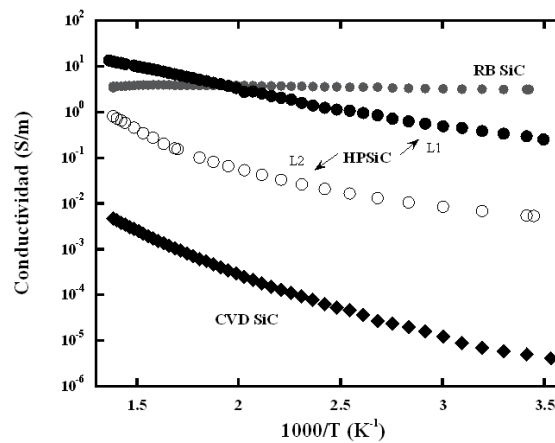
**Figura 6.6** Característica I-V de HP-SiC L1 a 10°C

En primer lugar se analiza la conductividad en función de la temperatura antes de irradiación. Un calentamiento previo es necesario para mejorar la interfase metal-semiconductor, el asentamiento de la muestra en el sistema horno/electrodos de sujeción, y la eliminación de defectos introducidos tanto en la fabricación como en la preparación de las muestras.



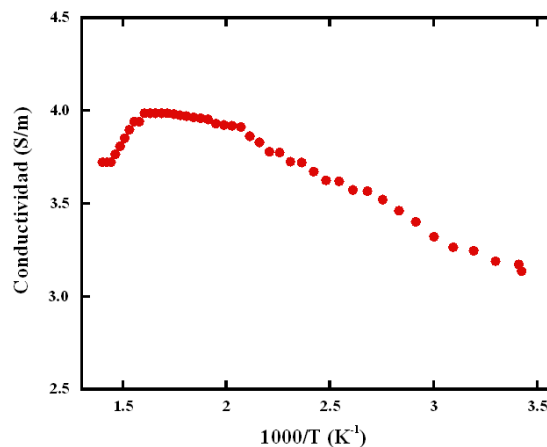
**Figura 6.7** Calentamientos previos a irradiación en CVD-SiC

Se aprecian grandes diferencias en las curvas de calentamiento de cada uno de los tres materiales (fig. 6.8). De acuerdo al carácter semiconductor del carburo de silicio, la conductividad tanto de CVD como de HP aumenta exponencialmente en función de la temperatura. En los dos lotes de HP-SiC las curvas de calentamiento siguen un comportamiento similar, aunque a diferente escala.



**Figura 6.8** Conductividad en función de la temperatura. HP, CVD y RB-SiC

La vista ampliada de RB-SiC en la figura 6.9 muestra un comportamiento casi metálico, propio de un semiconductor degenerado. La conductividad aumenta de forma lineal hasta  $\sim 300$  °C, cuando comienza a invertirse la tendencia.



**Figura 6.9** Conductividad de en función de la temperatura antes de irradiar.



En un material con un alto porcentaje de impurezas es posible la presencia de una contribución en la que cobra más importancia la disminución de movilidad de los portadores libres que su creación con la temperatura, si bien es probable que este comportamiento sea consecuencia de las dificultades que supone el propio sistema experimental, proyectado inicialmente para la medida de resistencias elevadas, y cuyo límite de medida se podría establecer en precisamente unos  $10\ \Omega$  ( $\sim 2\ \text{S/m}$ ), como se discute más adelante (págs. 54-55).

Una vez se consigue una temperatura uniforme de  $450\ ^\circ\text{C}$  y una medida de conductividad estable, da comienzo la irradiación. La dosis total de  $\sim 420\ \text{MGy}$ , correspondiente a un daño por desplazamiento de  $6 \times 10^{-5}\ \text{dpa}$ , se alcanza en tres etapas de aproximadamente 5 y  $\frac{1}{2}$  horas ( $140\ \text{MGy}$ ) de duración, tras cada una de las cuales se repite el ciclo de enfriamiento y calentamiento de la muestra. Esto permite obtener valores de conductividad en función de dosis a temperaturas entre  $20$  y  $450\ ^\circ\text{C}$ , y realizar un análisis de las energías de activación de los defectos involucrados y su evolución con tiempo de irradiación.

El estudio de las curvas de calentamiento obtenidas después de cada periodo de irradiación ( $\sim 140\ \text{MGy}$ ) proporciona información acerca del tipo de defectos puntuales eléctricamente activos existentes y/o introducidos y modificados por la radiación. Este tipo de análisis, muy común en física de semiconductores y en aislantes eléctricos, no se ha realizado en RB-SiC debido a su comportamiento más propio de un metal.

En un semiconductor intrínseco, sin impurezas o defectos, a  $T_{\text{absoluta}} > 0$  las vibraciones de la red hacen que electrones de la banda de valencia pasen a la banda de conducción (y huecos a la banda de valencia), y viceversa, siendo posible la creación de una corriente bajo la aplicación de un campo eléctrico. La conductividad es la suma de las contribuciones de los dos tipos de portadores de carga, electrones y huecos:

$$\sigma = n \cdot e \cdot \mu_e + p \cdot e \cdot \mu_h$$

Donde  $e$  es la carga del electrón,  $n$  es el número de electrones e igual a  $p$  número de huecos:

$$n = p = 2 \left( \frac{2\pi k_B T}{h^2} \right)^{3/2} (m_e m_h)^{3/4} e^{\left( \frac{-E_g}{2k_B T} \right)}$$

$k_B$  es la constante de Boltzmann ( $k = 8.617 \times 10^{-5}$  eV/K), y  $\mu$  la movilidad de los portadores.

Aunque a mayor temperatura la movilidad de los portadores disminuye, la dependencia de la conductividad con la temperatura en la región intrínseca estará dominada por el término exponencial de la expresión para la concentración de portadores, de forma que tendremos:

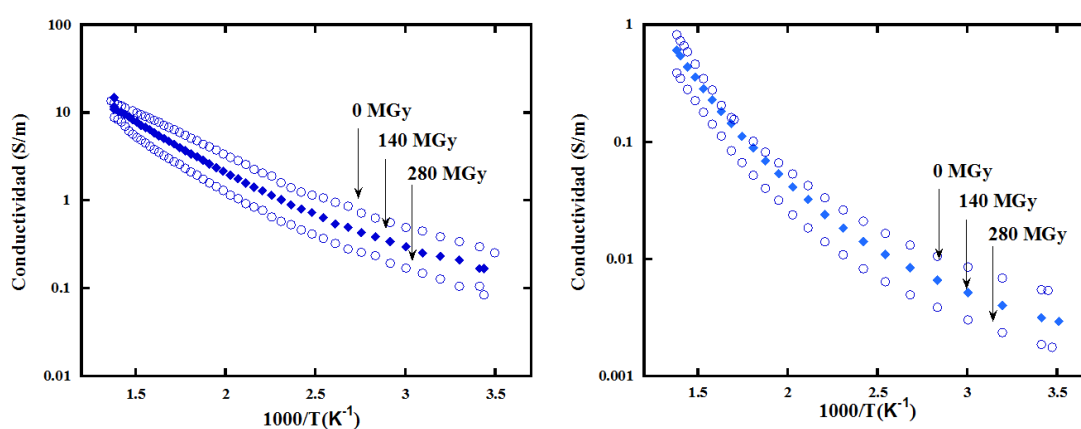
$$\sigma = A e^{-\frac{E_g}{2k_B T}}$$

Las impurezas y otros defectos puntuales (substitucionales, *antisites*, intersticiales) condicionan enormemente las propiedades eléctricas del semiconductor. Otro tipo de defectos extendidos relativos a la composición química y microestructura de los que dependen las propiedades eléctricas del material se examinarán en el siguiente capítulo.

Cuando se tienen impurezas substitucionales, al igual que cuando existe una deficiencia de alguno de los elementos, en este caso Si o C, dependiendo de sus valencias resultarán en el aumento de portadores positivos o negativos, produciéndose por tanto un aumento de la conductividad eléctrica. Desde el punto de vista de la teoría de bandas, introducen nuevos estados intermedios permitidos en la banda prohibida, con una energía de excitación hasta la banda de conducción menor que permite que a relativamente baja temperatura se hallen con mayor probabilidad excitados hasta la banda de conducción. La energía necesaria para excitar desde los estados intermedios un electrón a la banda de conducción, o energía de activación, es menor que el *bandgap*. La conductividad se describe, en este caso, como la suma de las contribuciones de los portadores de carga de distintos orígenes, con distintas energías de activación.

Si representamos gráficamente en ejes semilogarítmicos la conductividad en función de la inversa de la temperatura (representación de Arrhenius) de cada región, se puede extraer la energía de ionización de la contribución predominante. (No es posible de esta manera detectar niveles profundos, a no ser que se eliminen al máximo los defectos responsables de niveles superficiales).

Como se observa en las figuras 6.10a y 6.10b, existen claras diferencias en la conductividad eléctrica de las muestras de HP-SiC pertenecientes a L1 y L2.

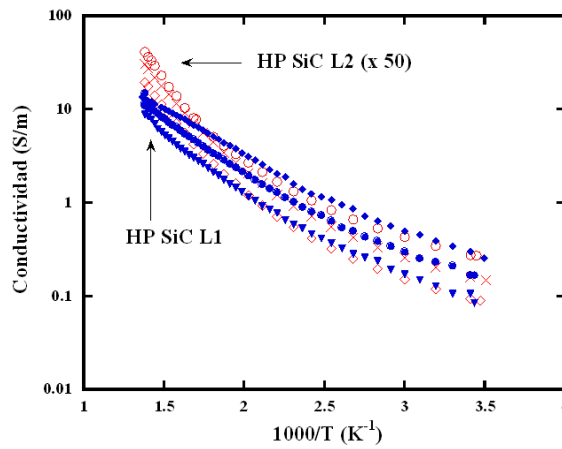


**Figura 6.10** Representación de Arrhenius de la conductividad eléctrica de HP-SiC L1 (a) y HP-SiC L2 (b) antes de irradiar, a 140 y 280 MGy.

No obstante, a pesar de mostrar unos valores a  $\sim 20$  °C que difieren en más de un orden de magnitud, en ambos la representación del logaritmo de la conductividad en función de la inversa de la temperatura en el intervalo de medida entre los 20 °C y los 450 °C no da una recta, sino que se pueden distinguir al menos dos contribuciones mayoritarias (dos pendientes) en las curvas de calentamiento obtenidas antes y tras cada periodo de irradiación.

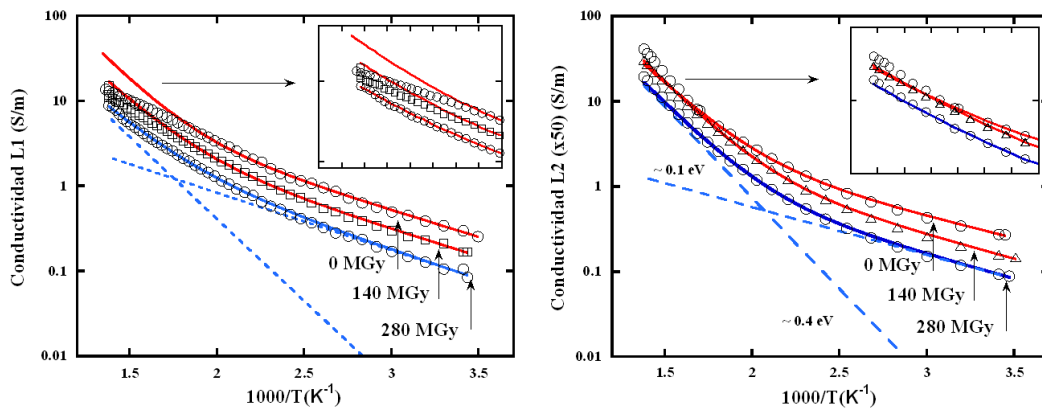
La serie de datos obtenidos se expone de forma más conveniente en la figura 6.11, en la que se equiparan los valores de ambos materiales a temperatura ambiente (la conductividad de L2 se muestra multiplicada x50). De esta forma se puede apreciar el

análogo comportamiento de ambos hasta unos 250 °C y la divergencia a mayor temperatura.



**Figura 6.11** Representación de Arrhenius de la conductividad eléctrica de HP-SiC L1 (a) y HP-SiC L2 (b) antes de irradiar, a 140 y 280 MGy.

En el rango de temperaturas 20-250 °C, y considerando la existencia de dos componentes, es posible el ajuste de las curvas de L1 y L2 obteniéndose energías de activación comunes, con errores de  $\sim 10\%$ . La prolongación de estas componentes utilizando las ecuaciones de ajuste obtenidas con los datos hasta  $\sim 250$  °C hasta los 450 °C resulta de notable discrepancia con los valores experimentales en L1, en especial en la primera curva registrada antes de irradiación, pero en buen acuerdo en L2, como se observa en las figuras 6.12a y 6.12b. Los parámetros de los ajustes se muestran la tabla 6.III.



**Figura 6.12** Representación de Arrhenius de la conductividad eléctrica y ajustes de HP-SiC L1 (a) y HP-SiC L2 (b) antes de irradiar, a 140 y 280 MGy.

**Tabla 6.III** Energías de activación  $E_a$  y constante  $A_i$  calculada para HP-SiC en función de dosis

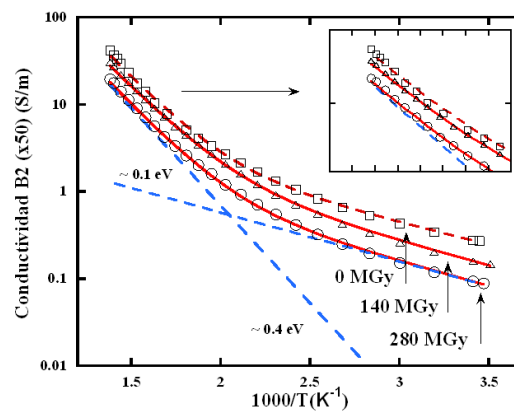
	Dosis (MGy)	$E_{a1}$ (eV)	$A_1$	$E_{a2}$ (eV)	$A_2$
<b>L1</b>	0	0.12	39.1	0.44	30332
	140	0.12	24.1	0.40	8836
	280	0.13	18.7	0.41	5239
<b>L2</b>	0	0.11	0.28	0.43	541
	140	0.10	0.25	0.42	279
	280	0.11	0.15	0.39	277

Aunque las diferencias entre las muestras procedentes de L1 y L2 son patentes, no solo como demuestran los valores de conductividad eléctrica sino también análisis de luminiscencia y de microestructura que se muestran con posterioridad en este trabajo, la curvatura que muestra la conductividad eléctrica a temperaturas por encima de los  $\sim 300$  °C (fig. 6.12a, recuadro superior), y que se podría justificar por un comportamiento tipo metal a medida que se incrementa la temperatura, puede achacarse a una limitación experimental:

La elevada conductividad eléctrica de HP-SiC L1, en la configuración experimental de que se dispone, supone a dichas temperaturas un incremento importante de la corriente total del orden de decenas de mA y por tanto mayor caída de tensión en los distintos componentes del sistema (fig. 6.4), no solo en los instrumentos de medida (voltímetros), para los que de forma continuada se aplica una corrección mediante una resistencia variable como se ha explicado anteriormente, sino también en elementos sobre los que no se ejerce ese control, como son los cables de unos 25 m de longitud que unen la cámara experimental con la sala de control y los electrodos y contactos eléctricos de la muestra. A temperatura ambiente, las diferentes resistencias en la rama del circuito correspondiente al anillo de guarda de  $0.1 \Omega$  (cables) y  $10 \Omega$  (electrodos) y centro de  $0.2$  y  $1 \Omega$  cable y electrodos respectivamente cuando la corriente es elevada puede suponer un desequilibrio entre centro y anillo de guarda de modo que  $\Delta V \neq 0$ , con la consiguiente disminución de corriente (medida de conductividad) en la muestra, suponiendo un empeoramiento del resultado. Esta anomalía se corrige con dosis, con la disminución de la conductividad de la muestra, de forma visible en los sucesivos calentamientos, en los que los ajustes cada

vez se aproximan más a los valores experimentales. El problema no se encuentra en L2, de considerable menor conductividad.

Los mismos argumentos se pueden utilizar en la descripción de la conductividad eléctrica en función de la temperatura de RB-SiC en el comienzo del capítulo, con una conductividad que a baja temperatura ya se sitúa en el límite admitido para el sistema. En el recuadro superior de la figura 6.12b es clara la insuficiente bondad de los ajustes realizados inicialmente. Se logra reducir el error ( $\sim 1-10$  % energías de activación-factor preexponencial) admitiendo la totalidad de los puntos hasta la máxima temperatura de calentamiento (fig. 6.13). Los nuevos parámetros de ajuste, que se muestran en la tabla 6.IV, son muy similares a los ajustes realizados inicialmente y que relacionan L1 y L2.



**Figura 6.13** Representación de Arrhenius de la conductividad eléctrica y ajustes de HP-SiC L2 antes de irradiar, a 140 y 280 MGy. Recuadro: detalle de los ajustes a alta temperatura.

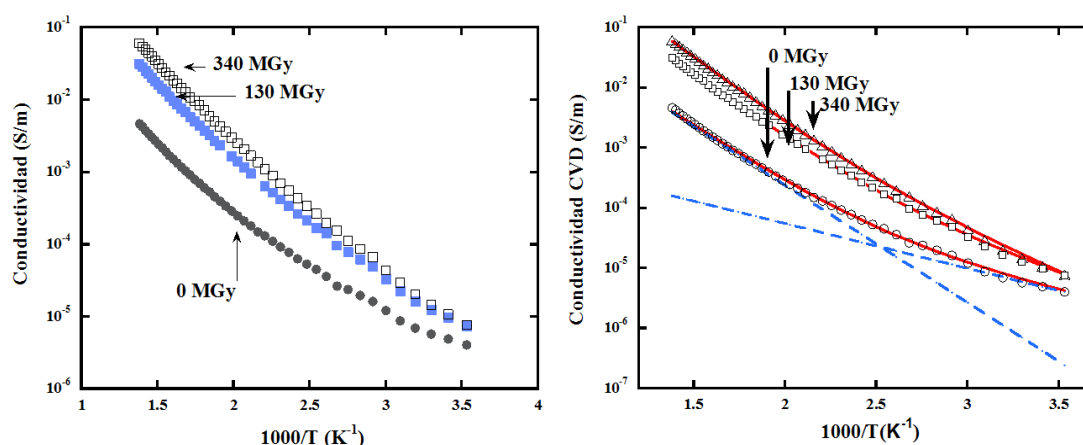
**Tabla 6.IV** Energías de activación  $E_{a_i}$  y constante  $A_i$  calculada para HP-SiC (L2) en función de dosis

Dosis (MGy)	$E_{a1}$ (eV)	$A_1$	$E_{a2}$ (eV)	$A_2$
0	0.11	0.28	0.45	928
140	0.10	0.25	0.42	444
280	0.11	0.15	0.44	412

Admitiendo los inconvenientes que se han descrito para las medidas en el caso de L1, se puede decir que la conductividad eléctrica de HP-SiC se encuentra dominada por dos

tipos de defectos. Las energías de activación de ambas componentes de 0.1 y 0.4 eV son bajas, correspondientes a niveles poco profundos y propias de una conductividad de tipo electrónico. El tipo de impurezas está estrechamente relacionado con el método de fabricación por lo que se supone que en ambas muestras los mismos tipos de defectos, en cantidades variables, sean responsables de los altos valores de conductividad de este material cerámico. La conductividad eléctrica de ambos materiales sigue el mismo comportamiento en función de tiempo de radiación (fig.6.15) por lo que se supone un mecanismo similar como causante de la modificación del material.

El mismo análisis realizado para CVD-SiC se muestra en las figuras 6.14a y 6.14b, encontrándose energías de activación muy próximas a las obtenidas para HP-SiC.



**Figura 6.14** Representación de Arrhenius de la conductividad eléctrica de CVD-SiC antes de irradiar, y después de 130 y 280 MGy (a). Componentes de la conductividad eléctrica de CVD-SiC en función de dosis (b)

Antes de la irradiación se pueden extraer dos componentes (tabla 6.V), con energías de activación de 0.15 y 0.39 eV respectivamente, que coinciden con las de HP-SiC, por lo que podría tratarse de los mismos tipos de defectos con la modificación que implica la diferente red cristalina. De acuerdo con el mayor grado de pureza de este material, la concentración de defectos eléctricamente activos es mucho menor, como se sigue de la comparación de los parámetros 'A' correspondientes a cada energía en las tablas 6.IV y 6.V. Los cambios más significativos se producen entre las dos primeras curvas (0-130

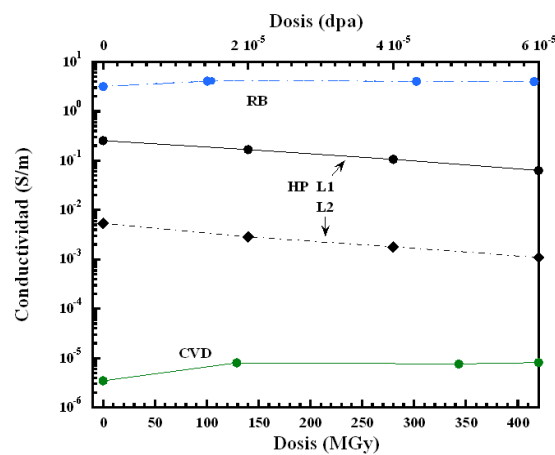
MGy). La escasa contribución a la conductividad del defecto ‘tipo 1’ pasa a ser nula después de este periodo, mientras que es necesaria la incorporación de una tercera componente para el ajuste de los datos experimentales (defecto ‘tipo 3’). Tanto  $A_2$  como  $A_3$  aumentan su valor con dosis de radiación.

**Tabla 6.V** Energías de activación  $E_{a_i}$  y constante  $A_i$  calculada para CVD-SiC en función de dosis

Dosis (MGy)	$E_{a1}$ (eV)	$A_1$	$E_{a2}$ (eV)	$A_2$	$E_{a3}$ (eV)	$A_3$
0	0.15	$1.7e-3$	0.39	2	---	---
130	---	---	0.43	28	0.24	0.05
340	---	---	0.45	83	0.26	0.32

A diferencia que en el caso anterior en el que se debe considerar solamente la acción de la radiación puramente ionizante, el aumento general de portadores libres asociados con el defecto (2), y tipo (3), de escasa contribución, se podría relacionar con la creación de vacantes por desplazamiento. En este material con una pureza del 99.9995 %, es decir, con un contenido de impurezas de 5 ppm, cobra mayor importancia la creación de este tipo de defectos, que se estima en  $\sim 20$  ppm tan solo en la primera etapa de radiación (130 MGy,  $\sim 2 \cdot 10^{-5}$  dpa).

La evolución de la conductividad con tiempo de irradiación se aprecia más claramente en la figura 6.15, donde se compara, a 20 °C y en ausencia de radiación, la conductividad eléctrica en volumen de los tres materiales en función de dosis, para las irradiaciones realizadas a 450 °C.

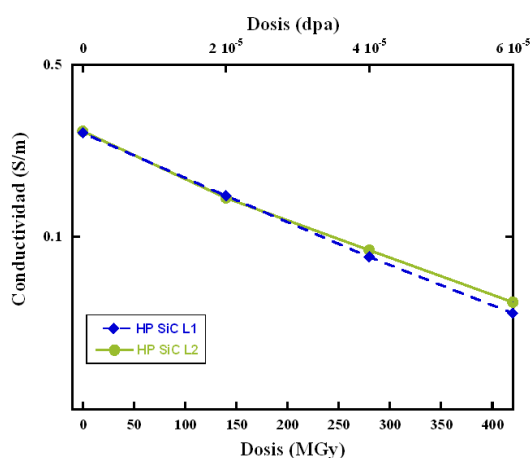


**Figura 6.15** Conductividad eléctrica de CVD, RB y HP-SiC (L1 y L2) a 10- 20 °C en función de dosis para irradiación con  $e^-$  de 1.8 MeV a 450 °C.



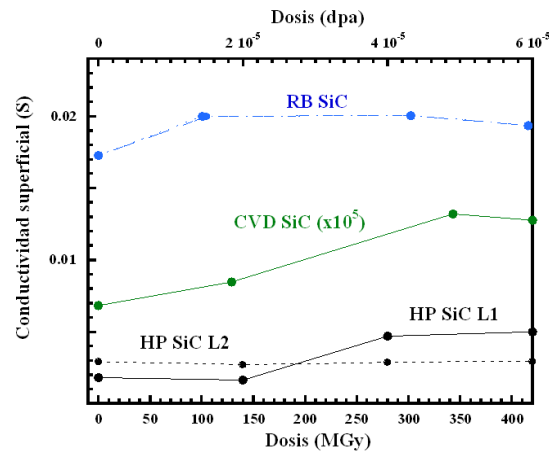
La conductividad de HP-SiC L1 disminuye de forma exponencial (ver tabla 6.VI, donde se muestran los ajustes correspondientes) con dosis, de unos 0.25 S/m a 0.04 S/m, es decir queda reducida en un factor 6 aproximadamente, sin tendencia a la saturación. Se observa un comportamiento totalmente diferente en las otras dos muestras: la conductividad medida para RB apenas es afectada por la irradiación, con tan solo un incremento de  $\sim 20\%$  inicialmente y un pequeño descenso de  $\sim 3\%$  hasta los 420 MGy. Estas variaciones, que corresponden a cambios de resistencia de menos de  $1\ \Omega$ , podrían ser simplemente consecuencia de pequeñas variaciones en las resistencias de los contactos eléctricos. Teniendo en cuenta que la calidad de los contactos mejora con temperatura, un efecto parecido puede tener lugar durante irradiación a  $450\ ^\circ\text{C}$ , cuyo resultado es un aumento de la conductividad. Esto podría, en las primeras horas de irradiación, enmascarar una continua disminución de la conductividad con dosis tal y como ocurre con HP-SiC, pero en menor grado. La conductividad de CVD-SiC, de varios órdenes de magnitud menor que las otras dos ( $\sim 5 \cdot 10^{-6}\ \text{S/m}$  a  $20\ ^\circ\text{C}$ ), aumenta un 100 % su valor en los primeros 130 MGy y solamente un incremento de 10% posteriormente. A diferencia del caso anterior (RB), ésta debe considerarse propia de la muestra teniendo en cuenta la alta resistencia de este material, no comparable a la de los contactos eléctricos.

Se ha comprobado que, pese a la diferencia de los valores iniciales de conductividad eléctrica, la evolución de ambas muestras de HP-SiC (L1 y L2) en función de dosis es muy similar como se observa de manera más clara en la figura 6.16, en la que se han multiplicado los valores correspondientes a L2 por 50.



**Figura 6.16** Conductividad eléctrica en función de dosis de dos muestras de HP, L1 y L2 ( $\times 50$ ), irradiadas a  $450\ ^\circ\text{C}$

La configuración del sistema se encuentra enfocada a la medida de la conductividad en volumen del material. No obstante, parte de la corriente fluye desde el anillo de ‘guarda’ a tierra, lo que constituye una medida de la conductividad en superficie, que no tiene por qué reproducir el mismo comportamiento que la conductividad en volumen bajo la influencia de la radiación. Los valores de conductividad superficial a 10 °C en función de dosis de irradiación se dan en la figura 6.17:

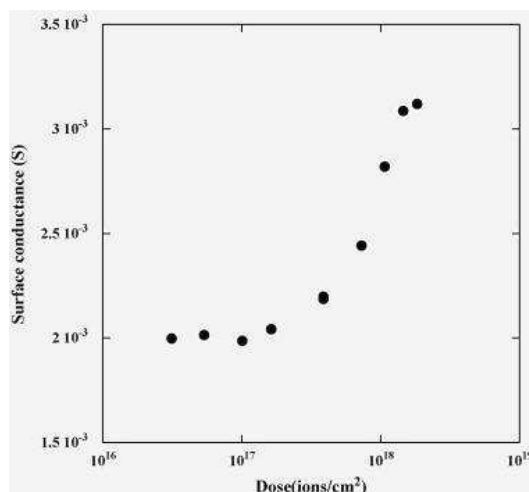


**Figura 6.17** Conductividad superficial eléctrica de CVD ( $\times 10^5$ ), RB y HP-SiC a 20 °C en función de dosis para irradiación con electrones a 450 °C.

La conductividad eléctrica superficial sigue una tendencia parecida a la conductividad en volumen en RB-SiC, pero distinta en CVD y sobre todo en HP-SiC en comparación con los datos obtenidos en volumen. Mientras que en RB-SiC la conductividad tan solo aumenta un 1 %, alcanzándose el máximo valor para 100 MGy, en CVD-SiC llega a aumentar un 60 % a  $\sim 350$  MGy, disminuyendo de nuevo en la sucesiva etapa de irradiación. Es llamativo el comportamiento de la conductividad superficial en HP-SiC L1, en el que ésta permanece constante hasta unos 120 MGy, cuando su valor se multiplica aproximadamente por tres en los siguientes 200 MGy y finalmente se mantiene prácticamente constante hasta 420 MGy.

Si bien los valores mostrados son aproximados, hay que destacar que un comportamiento parecido en HP-SiC ha sido observado en irradiación con iones  $\text{He}^+$  de 50 keV (fig.6.18), cuya máxima penetración en SiC es de  $\sim 300$  nm, es decir, se trata de una medida muy superficial. La conductividad aumenta en torno a un 50 % entre  $10^{17}$  ion/cm<sup>2</sup> y  $2 \cdot 10^{18}$  ion/cm<sup>2</sup>, permaneciendo constante por encima y por debajo de esta región [49].

Estos resultados, obtenidos en HP L1, sugieren la existencia de un umbral de dosis para la degradación eléctrica en superficie para este material, que no se observa en la conductividad en volumen. Es razonable afirmar que lo mismo ocurre en CVD-SiC, con un umbral de dosis menor ( $< 120$  MGy) necesario para la degradación superficial.

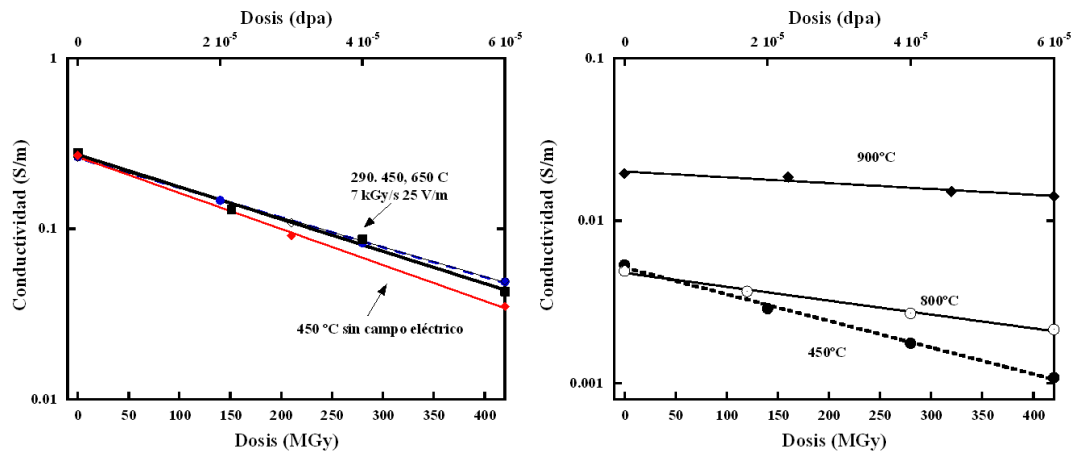


(Moroño et al., Fusion Eng. Des. 84 (2009) 1357-1360)

**Figura 6.18** Conductancia eléctrica superficial de HP-SiC a 20 °C en función de dosis de irradiación con iones de  $\text{He}^+$  de 50 keV a 450 °C. Figura tomada de [49]

El estudio de la influencia de la temperatura de irradiación en la degradación eléctrica se ha iniciado en HP-SiC. Se han realizado irradiaciones a temperaturas comprendidas entre 290 y 900 °C en las que se alcanzan dosis de 420 MGy a 7 kGy/s, para lo que se han utilizado varias muestras procedentes de los dos lotes de HP-SiC (L1 y L2). En la figura 6.19a, se ha representado en ejes semilogarítmicos la conductividad eléctrica de las muestras del Lote 1 irradiadas a 290, 450 y 650 °C, y separadamente en la figura 6.19b, para una mejor visualización, resultados de muestras del Lote 2 a 450, 800 y 900 °C. Mientras que en el primer caso todas las muestras presentan una conductividad inicial

semejante, en el segundo una de las muestras tiene un valor significativamente mayor que el resto. En todos los casos la conductividad disminuye exponencialmente (tabla 6.VI).

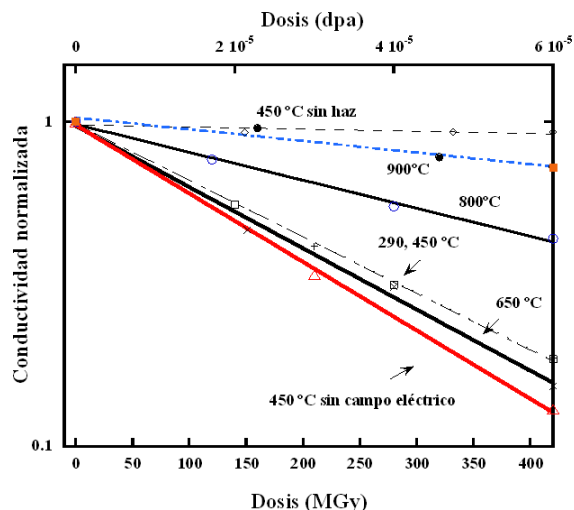


**Figura 6.19** Conductividad eléctrica en función de dosis en irradiaciones a distintas temperaturas L1 (a) y L2 (b)

**Tabla 6.VI** Ajustes de las curvas de conductividad en función de dosis de HP-SiC a distintas temperaturas

T <sub>irradiación</sub>		$y = a \cdot e^{-bx}$	R
290 °C	L1	$y = 0.260 * e^{(-0,0039882x)}$	0.99965
450 °C	L1 con campo	$y = 0.261 * e^{(-0,0040171x)}$	0.99981
450 °C	L1 sin campo	$y = 0.264 * e^{(-0.0048577x)}$	0.99958
450 °C	L2	$y = 0.005 * e^{(-0.0037708x)}$	0.99766
650 °C	L1	$y = 0.272 * e^{(-0.0043452x)}$	0.99670
800 °C	L2	$y = 0.005 * e^{(-0.0019647x)}$	0.99640
900 °C	L2	$y = 0.020 * e^{(-0.0008235x)}$	0.96476

En la figura 6.20 se presentan de forma conjunta y normalizados a la unidad los resultados obtenidos en irradiaciones a distintas temperaturas hasta una dosis de 420 MGy en HP-SiC (L1 y L2).



**Figura 6.20** Comparación de la conductividad eléctrica en función de dosis en irradiaciones realizadas a distintas temperaturas.

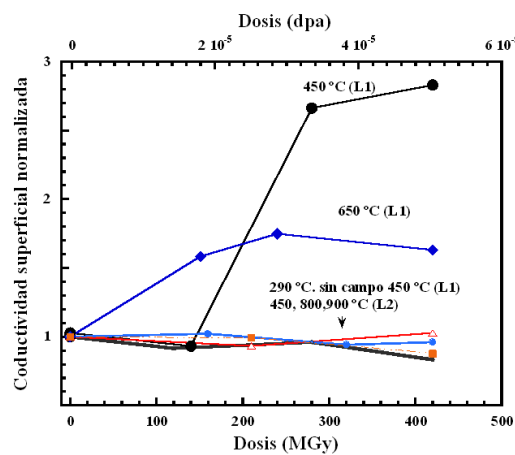
Hasta 650 °C no existe una dependencia del daño producido con la temperatura de irradiación. Sin embargo en los resultados para 800 °C y 900 °C se aprecia una reducción importante en la velocidad de la degradación, más acusado en las medidas realizadas a mayor temperatura, indicativo de la inestabilidad de los defectos introducidos y de una neutralización parcial de éstos durante irradiación.

El aumento de temperatura por sí mismo no tiene ningún efecto en la conductividad, como se ha comprobado al mantener una de las muestras a 450 °C sin irradiar, en las mismas condiciones y durante el tiempo equivalente a una dosis de 420 MGy.

Existe la posibilidad de que el propio método de medida, que implica la aplicación de un campo eléctrico (50 V/m) durante un tiempo continuado, tenga un efecto en la degradación de la conductividad eléctrica. Se han repetido las medidas a 450 °C en HP-SiC en ausencia de voltaje durante irradiación, con la aplicación exclusivamente en el momento de la toma de datos. Se observa en este caso un mayor descenso de la conductividad, que se reduce aproximadamente en un factor 8. A pesar de la pequeña

modificación introducida por la presencia o no de un campo eléctrico durante irradiación, el comportamiento es muy similar en ambos casos, lo que impide englobar el proceso dentro de la teoría de RIED, ya que una de las condiciones necesarias para que tenga lugar dicho efecto es precisamente la existencia de un campo eléctrico.

Para las mismas muestras se ha representado la conductividad en superficie, observándose un comportamiento en función de dosis muy diferente dependiendo tanto de la temperatura de irradiación, como de la aplicación o no de un campo eléctrico como se muestra en la figura 6.21, donde los datos se presentan normalizados al valor inicial.



**Figura 6.21** Comparación de la conductividad eléctrica superficial en función de dosis en irradiaciones realizadas a distintas temperaturas en dos lotes de HP-SiC (L1 y L2).

El completamente opuesto comportamiento en superficie y volumen (aumento o disminución con dosis respectivamente) podría ser indicador de una migración de defectos. Es posible que la segregación de impurezas hacia las fronteras de grano o superficie produzca una disminución en la conductividad en el volumen y por el contrario el aumento en la superficie.

La movilidad de las impurezas se ve aumentada por la radiación ionizante (*Radiation Enhanced Diffusion*). Éstas, probablemente con carga eléctrica debido a los altos niveles de ionización presentes, se mueven de acuerdo con el campo eléctrico que se aplica para las medidas. De hecho, en el único caso en el que no se observa este fenómeno en L1 es

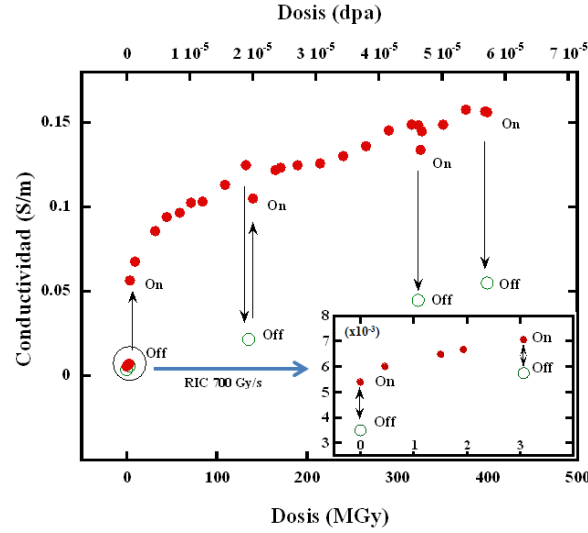
cuando se realiza la irradiación en ausencia de campo eléctrico, si bien la conductividad en volumen se ve incluso más afectada, como se ha visto anteriormente, lo que puede deberse a que el movimiento de las impurezas se decante más hacia fronteras de grano cuando no existe una dirección preferente. La variación de conductividad superficial se observa solamente en un estrecho rango de temperaturas (medidas realizadas a 450 y 650 °C).

Este tipo de efecto ha sido observado en alúminas irradiadas en condiciones semejantes, en el mismo laboratorio, durante irradiación con electrones y con la aplicación de un campo eléctrico de cualquier polaridad [50]. Se observa un aumento de la conductividad eléctrica superficial, coincidiendo con la observación de una coloración en la superficie de la muestra producida por la segregación de impurezas, cuantificada por medio de SEM.

Los datos obtenidos en función de dosis una vez interrumpida la irradiación dan cuenta de los efectos permanentes producidos en el material. Sin embargo, la medida de la conductividad durante irradiación representa mejor las condiciones reales de operación en un futuro reactor de fusión, ya que parte de los defectos introducidos por la radiación se pueden recuperar en el cese de la irradiación. Además, es de sobra conocido el aumento de conductividad producido durante irradiación debido al aumento de portadores de carga (RIC), que puede variar en órdenes de magnitud de un material a otro y que introduce un margen para su utilización. La diferente sensibilidad dependerá del tiempo de vida del electrón en la banda de conducción, y por tanto del número de trampas de electrones presentes y de su sección eficaz de captura.

La conductividad de CVD-SiC durante irradiación en función de la dosis se ha representado con círculos rojos en la figura 6.22, donde los círculos verdes corresponden a la conductividad medida en ausencia de irradiación. Se ha iniciado el experimento con una tasa de dosis de 700 Gy/s, por lo que para una mayor claridad los primeros puntos en la gráfica se han ampliado en el recuadro inferior. A partir de  $\sim 3$  MGy se ha continuado a 7kGy/s. Como se observa en la figura, la irradiación va acompañada de un aumento inmediato de la conductividad. La corriente de electrones acelerados en la muestra, de  $\sim 3$   $\mu$ A, es despreciable frente a los valores del orden de mA que se suman a la corriente que medimos en ausencia de radiación, por lo que el incremento se atribuye a la excitación de

portadores en la banda de conducción debido a la radiación, lo que se conoce como RIC (*Radiation Induced Conductivity*).



**Figura 6.22** Conductividad eléctrica de CVD-SiC durante irradiación en función de dosis, 450 °C.

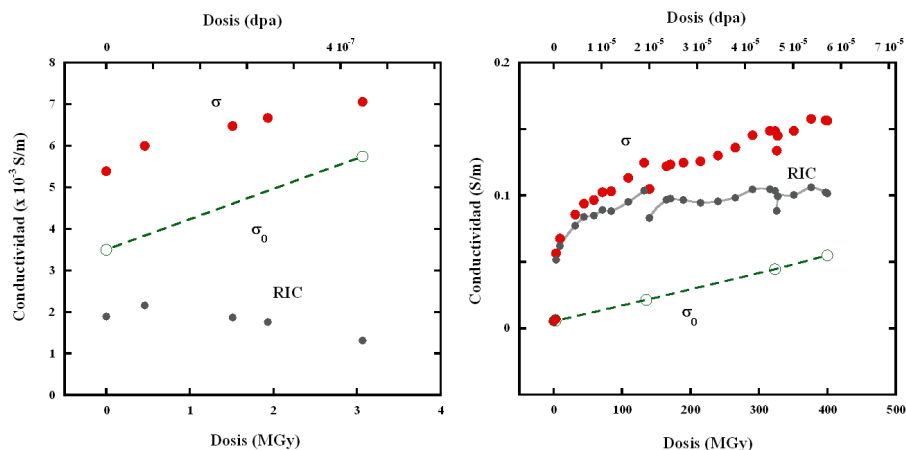
Los estudios existentes de este fenómeno [51-53], describen la conductividad durante irradiación como la suma de dos términos, uno correspondiente a la conductividad en ausencia de radiación ( $\sigma_0$ ) y otro que denominamos RIC y que depende tanto de la tasa de dosis ( $R$ ), como de las características del material.

$$\sigma = \sigma_0 + KR^\delta$$

$\delta$  es una constante experimental relacionada con la captura electrónica. La constante  $K$  es proporcional a la expresión  $\frac{e_0\mu}{\alpha_t N_t E_g}$ , siendo  $e$  la carga del electrón,  $\mu = \mu_p + \mu_n$  la suma de movilidades de electrones y huecos,  $\alpha_t$  la tasa de recombinación y  $N_t$  la densidad de trampas.

Como se observa en la figura, este efecto tiene lugar junto con una degradación permanente, es decir,  $\sigma_0$  es función de la dosis. La sustracción de esta componente da como resultado el comportamiento típico de la conductividad inducida por radiación (fig.6.23), con un aumento inmediato de la conductividad en el momento que la radiación alcanza la muestra seguido de una tendencia asintótica hacia un valor constante.





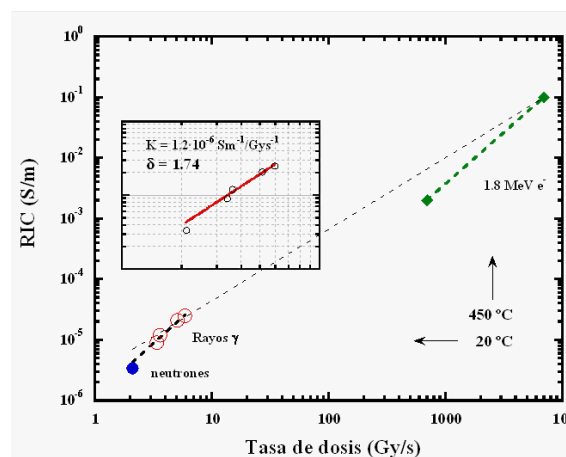
**Figura 6.23** Componentes de la conductividad para CVD-SiC durante irradiación a 700 Gy/s (a) y 7kGy/s (b).

En el periodo de irradiación a baja tasa de dosis (700 Gy/s, fig. 6.23a), el efecto del RIC es prácticamente despreciable en comparación con la degradación por acumulación de dosis. A una tasa de dosis mayor (7 kGy/s fig.6.23b), se aprecia muy bien la curva que describe la conductividad debido a la creación de pares electrón-hueco y al progresivo llenado de trampas electrónicas de niveles poco profundos en el *bandgap*. En los sucesivos periodos de irradiación, tras los que se repite el ciclo de enfriamiento y calentamiento de la muestra, dicha curva es menos pronunciada debido a que algunos de estos niveles metaestables no se liberan tras el calentamiento. El llenado de estos niveles se ha saturado a cierta dosis, ya que la tercera curva es muy similar. Sin embargo,  $\sigma_0$  sigue aumentando con dosis, lo que indica que existen dos mecanismos diferenciados para cada uno de los dos efectos. Además, las pendientes de  $\sigma_0$  son similares en 6.23a y 6.23b, o sea mientras que RIC depende básicamente de la tasa de dosis,  $\sigma_0$  es principalmente función de la dosis. Por tanto la radiación está produciendo una serie de defectos que no intervienen en la producción de RIC.

De la expresión para RIC se obtiene, a partir de los datos que se tienen para las dos tasas de dosis, un parámetro  $\delta \sim 1.7$ , y una constante K de  $\sim 4 \cdot 10^{-8} \text{ Sm}^{-1}/\text{Gys}^{-1}$ . El valor de  $\delta$  da una relación supralineal de RIC con la tasa de dosis, es decir una dependencia alta si comparamos con los óxidos cerámicos, con valores típicos entre 0.5 y la unidad. Valores altos de este parámetro están relacionados, según cálculos teóricos basados en modelos

cinéticos que involucran trampas de electrones y huecos y estudios experimentales, con la presencia de trampas de huecos de baja energía [54-55].

En el mismo tipo de CVD-SiC (fase cúbica, pureza  $> 99.9995\%$ , de Mitsuiizousen Co.), durante bombardeo con neutrones y rayos gamma a tasas de dosis inferiores ( $< 10$  Gy/s), y  $\sim 20^\circ\text{C}$ , otros autores han obtenido resultados de conductividad que proporcionan un valor de  $\delta \sim 1.6$ , muy similar, lo que ratifica la validez de estos resultados en un amplio rango de tasas de dosis y temperatura. En la figura 6.24, se muestran estos valores, adquiridos en diferentes condiciones de irradiación en las instalaciones del *Advanced Radiation Research Institute* en Takasaki (Japón) y presentados durante el *21 IEA Workshop on Radiation Effects in Ceramic Insulators* (Charleston, Octubre 2011), junto con los obtenidos con electrones de 1.8 MeV [56]. Aunque el valor del exponente ( $\delta$ ) es muy similar, K difiere en dos órdenes de magnitud, razonable teniendo en cuenta la diferencia de temperatura de las medidas en el CIEMAT ( $450^\circ\text{C}$ ) y en Japón ( $\sim 20^\circ\text{C}$ ). El parámetro K tiene una gran dependencia con la temperatura al estar relacionado con la movilidad de los portadores de carga y recombinaciones e-hueco, por lo que se espera que un aumento de temperatura (mayor tasa de recombinación) suponga la disminución de su valor. Aunque existe información muy limitada acerca de RIC en carburo de silicio, la dependencia de K con la temperatura está ampliamente documentada para otras cerámicas como alúmina u óxido de magnesio, para las que se cumple esta tendencia en el rango de temperatura considerado [57].



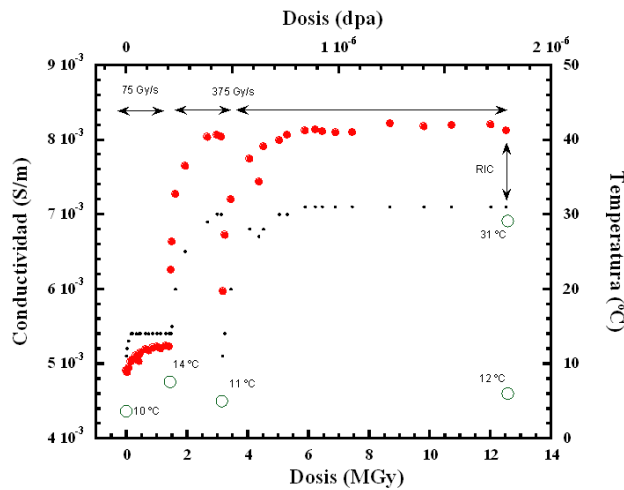
**Figura 6.24** RIC en CVD durante irradiación con  $e^-$  (CIEMAT) y rayos  $\gamma$  y neutrones a partir de datos en [56].

Además, la degradación de la conductividad base ( $\sigma_0$ ) con tiempo de irradiación concuerda con los datos publicados por los mismos autores [58], si se tiene en cuenta el desplazamiento y no la dosis de ionización. Con neutrones de 14 MeV, a 19 °C se obtiene una modificación de  $\Delta\sigma_0$  de  $\sim 1 \cdot 10^{-5}$  S/m para una fluencia de  $\sim 8 \cdot 10^{19}$  n/m<sup>2</sup>, que corresponde a  $\sim 0.18$  MGy y  $8 \cdot 10^{-6}$  dpa. Si se comparan estos datos con los obtenidos con irradiación con electrones, en cuyo caso  $\Delta\sigma_0$  (RT) =  $3.2 \cdot 10^{-6}$  S/m con una dosis de ionización mucho mayor 130 MGy pero muy similar de desplazamiento ( $1.9 \cdot 10^{-5}$  dpa), se puede considerar que la modificación permanente de la conductividad tienen su origen en desplazamiento directo.

Respecto a una valoración práctica de los resultados, con los valores encontrados para los parámetros relacionados con RIC, se necesitarían tasas de dosis de  $\sim 400$  kGy/s para exceder la máxima conductividad aceptable de 100 S/m que sugieren algunos autores, muy por encima del rango al que previsiblemente se enfrentará el SiC en fusión, del orden de 1 kGy/s. En las condiciones de tasa de dosis y temperatura que se han considerado experimentalmente en este trabajo y teniendo en cuenta la evolución de  $\sigma_0$ , se necesitan dosis de radiación ionizante  $\sim 800$  GGy para exceder dicho nivel, por encima de los periodos de funcionamiento previstos para DEMO pero a tener en cuenta para futuras plantas de fusión (tabla 1.I).

No se observa en general un aumento de la conductividad debido a la radiación (RIC) en las muestras de HP (L1) y RB-SiC bajo las mismas condiciones. A la temperatura de irradiación, y debido a la gran cantidad de defectos presentes de baja energía de activación que aumentan su conductividad, la contribución de los portadores excitados térmicamente excede a los generados por la radiación ionizante. Un pequeño valor de RIC que podría ser detectado a menor temperatura, es indistinguible dentro del error experimental en las irradiaciones realizadas a 290 °C (mínima temperatura que permiten las tasas de dosis utilizadas) que se detallan al final de este capítulo. La brusca subida y bajada de la temperatura cuando se conecta y desconecta en el haz de electrones y que el sistema de control tarda en recuperar, hace que no existan valores con/sin haz a la misma dosis y a la misma temperatura exactamente. La dificultad se presenta mayor cuanto menor es la temperatura de trabajo, de hecho el calentamiento producido por el haz es el que determina la temperatura mínima de medida a elevadas tasas de dosis.

En HP-SiC (L2), con una conductividad eléctrica en volumen sensiblemente menor que L1, y para el que se han obtenido datos a baja temperatura (entre 15-30 °C), ha sido posible distinguir un aumento de la conductividad eléctrica inducido por radiación (RIC). Los datos durante irradiación a tasas de dosis de 75-375 Gy/s hasta aproximadamente una dosis de 15 MGy se presentan en la figura 6.25.



**Figura 6.25** Conductividad inducida por radiación (RIC) en HP-SiC

A tan baja dosis ( $\sim 12$  MGy) no se aprecia un cambio en la conductividad  $\sigma_0$ , estimado en  $\leq 10\%$  a partir de valores para irradiaciones  $\leq 450$  °C (fig. 6.20), siendo las pequeñas diferencias en los valores en ausencia de haz debidas a la distinta temperatura de enfriamiento. Parte del incremento de la conductividad con el comienzo de la irradiación es consecuencia del aumento de temperatura debido al haz. Esto se ha tenido en cuenta para el cálculo de los parámetros referentes a RIC, obteniéndose un valor  $\delta \sim 0.6$  y una constante K de  $\sim 4 \cdot 10^{-5} \text{ Sm}^{-1}/\text{Gys}^{-1}$ . Teniendo en cuenta esta baja dependencia con tasa de dosis y que los cambios en  $\sigma_0$  introducen una disminución de la conductividad en cuya tendencia no se observan indicios de saturación hasta los 420 MGy, no se puede considerar que la radiación puramente ionizante pueda constituir un serio problema en este caso.

Las grandes diferencias encontradas para cada uno de los tres materiales, y entre piezas obtenidas de diferentes lotes, impiden cualquier generalización acerca del daño por

radiación en carburo de silicio, material sumamente complejo debido a la gran cantidad de politipos existentes y a la dificultad de los métodos de síntesis actuales en la reproducción de similares características.

Para una visión general de la magnitud de estas diferencias y de los niveles de conductividad que se pueden llegar a alcanzar, en la siguiente tabla (6.VII) se presentan como resumen de esta sección los valores de conductividad eléctrica en volumen de los diferentes tipos de muestras analizadas, antes y después de irradiación con electrones a 450 °C hasta 420 MGy, y la extrapolación de los valores de RIC a tasas de dosis representativas en DEMO.

**Tabla 6.VII** Efecto de la radiación en las propiedades eléctricas del SiC

		$\sigma_0$ (S/m)		$\sigma_{420 \text{ MGy}}$ (S/m)		RIC (S/m)
		10 °C	450 °C	20 °C	450 °C	Valores extrapolados a 10 kGy/s
<b>HP</b>	Lote 1	0.25	12.8	0.042	7.53	---
	Lote 2	0.0055	0.82	0.0011	0.25	0.01 (15-30 °C)
	Lote 2*	0.0190	2.7	0.014	2.2	---
<b>RB</b>		3.1	3.7	3.9	3.3	---
<b>CVD</b>		$3.5 \cdot 10^{-6}$	$7.810^{-3}$	$8.1 \cdot 10^{-6}$	0.1	0.25 (450 °C)

\* Irradiación a 900 °C

El análisis de las curvas de calentamiento en HP y CVD-SiC ha permitido identificar, no obstante, componentes comunes en ambos materiales. La caracterización paralela del SiC por medio de la RL (sección 6.4) junto con el estudio microestructural de las muestras (sección 6.5), serán fundamentales para el desarrollo de los resultados.



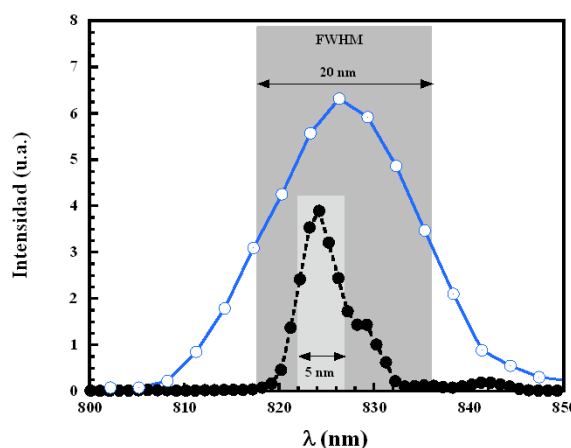
La longitud de onda que pasa al detector se selecciona mediante un monocromador cuya posición se regula con un motor paso a paso. El monocromador dispone de dos rejillas de difracción intercambiables con diferentes espaciados que en combinación proporcionan una eficiencia  $\sim 70\%$  en un rango de 200 a 900 nm. Inmediatamente después, se interponen distintos filtros pasa-alto en función de la longitud de onda que evitan el registro de segundos armónicos.

Cuando los fotones alcanzan el fotomultiplicador, se transforman en una señal eléctrica (fotocorriente), que se suma a un fondo con dos contribuciones, la de la denominada corriente en oscuridad presente en todo este tipo de dispositivos, y la producida por la radiación ionizante. Con el fin de separar la señal de fondo de la luz procedente de la muestra (RL) se coloca una rueda dentada giratoria (*chopper*) entre la cámara y el monocromador. La luz alcanza el detector solo en intervalos, quedando modulada de tal modo que la señal del fotomultiplicador corresponde alternativamente a 'RL+fondo' y 'fondo'. Con el mismo periodo, el *chopper* corta la señal de un fotodiodo que indica cuándo se produce la entrada de luz al sistema (fig. 6.26).

En la sala de control, la señal del fotomultiplicador pasa por un divisor de tensión y un amplificador hasta el sistema integrador síncrono tipo '*boxcar*'. Mediante un sistema de puertas sincronizadas con la señal del fotodiodo, éste integra durante cierto tiempo la señal 'RL+fondo' y con un retardo adecuado la señal de 'fondo'. Mediante sustracción proporciona la medida de RL, que se recoge en el ordenador de toma de datos. El programa de medida permite la toma de espectros de forma continua entre las longitudes de onda elegidas, con una duración máxima de 20 min para todo el rango medible (200-900 nm), corrigiendo la señal teniendo en cuenta las eficiencias de monocromador y fotomultiplicador, y la transmitividad de ventana y filtros. La entrada de *chopper*, cambio de filtro, movimiento del monocromador y selección de la rejilla de difracción se realizan a distancia, desde la sala de control. Así mismo, las condiciones de irradiación y la temperatura de la muestra quedan registradas en todo momento.

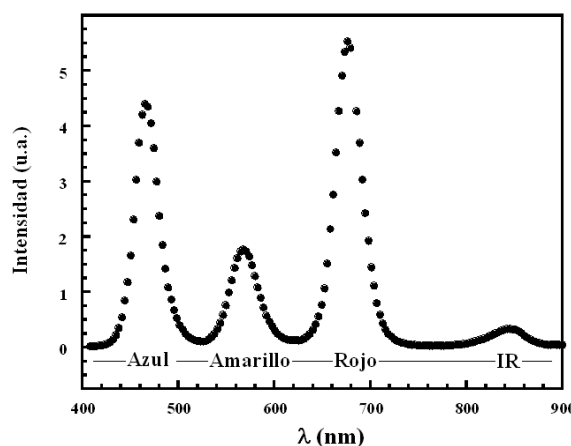
El sistema se calibra en longitud de onda periódicamente, para lo que se utilizan diversas fuentes de luz. En la figura 6.27, se muestra la medida de la línea de Xe de 823.2 nm, con una desviación de menos de 1 nm. La resolución es variable, pudiéndose utilizar distintas

aperturas de entrada al monocromador. En este ejemplo se han utilizado rendijas de 1 y 6 mm, dando una FWHM de 5 y 20 nm respectivamente. Para los experimentos aquí descritos, con bandas de emisión anchas y de baja intensidad, se utiliza esta última, favoreciendo así la entrada de luz y maximizando la señal.



**Figura 6.27** Calibración del sistema en longitud de onda. Línea de Xe 832.2 nm.

Debido a la complejidad del sistema, es conveniente realizar una rápida verificación de su estado antes de la puesta en marcha del acelerador, para lo que se dispone de un conjunto de cuatro LED cuya emisión cubre una amplia parte del espectro de medida. La posición es fija y coincide con la de la muestra, ya que se utiliza el mismo tipo de soporte de sujeción.

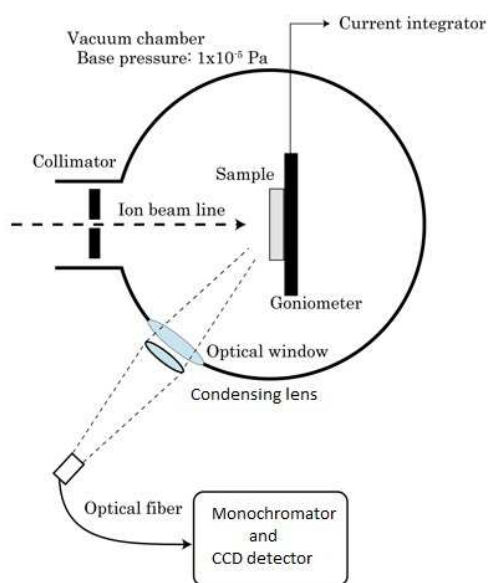


**Figura 6.28** Espectro conjunto de LEDs de verificación.



### 6.4.2 Comparación de los sistemas de RL (CIEMAT) e IL (IMR)

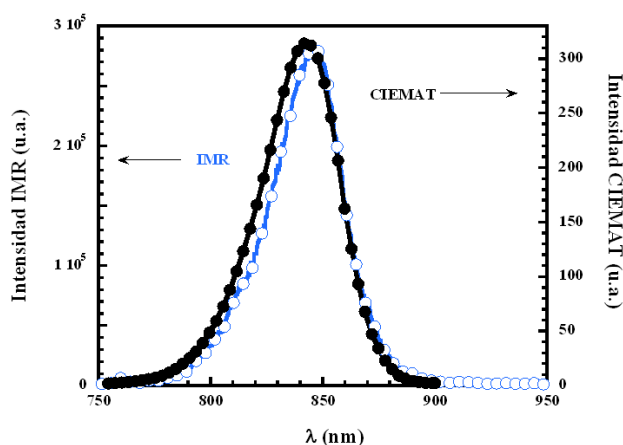
El sistema de medida de IL del Instituto de Investigación de Materiales de la Universidad de Sendai se integra en la línea de un acelerador en tándem de 1.7 MV, donde se generan haces de iones de H o He de 10 mm de diámetro con corrientes de hasta  $10^{-7}$  A/cm<sup>2</sup> ( $6 \times 10^{11}$  ion/cm<sup>2</sup>/s), y energías de entre 0.1 y 3.0 MeV. La cámara de irradiación permite la realización de experimentos en alto vacío ( $2 \times 10^{-5}$  Pa) y a temperatura ambiente, e incluye una ventana de transmisión óptica. La luz emitida por la muestra, colocada a 45° respecto del haz de iones, se transmite bien por medio de una fibra óptica que se introduce dentro de la cámara o mediante un sistema de lentes al conjunto formado por el monocromador y detector CCD. Con este detector, a diferencia del fotomultiplicador, se toman espectros de luminiscencia entre los 300 y los 1700 nm en pocos segundos (fig. 6.29).



**Figura 6.29** Dibujo esquemático del sistema de ionoluminiscencia proporcionado por IMR.

En el diseño de los experimentos se ha prestado especial atención a la calibración conjunta de ambos sistemas, para lo que se ha medido la misma fuente de luz (LED IR) en las mismas condiciones. En la figura 6.30 se muestra la concordancia en longitud de onda y anchura de ambos espectros y la relación entre número de cuentas, que facilitará la

comparación en intensidad. Teniendo en cuenta tanto el tiempo de integración utilizado en la cámara CCD y el voltaje del fotomultiplicador, la sensibilidad del sistema de RL es aproximadamente 25 veces mayor que el de IL.



**Figura 6.30** Fuente de luz (LED IR) en ambos sistemas

### 6.4.3 Medidas de radioluminiscencia

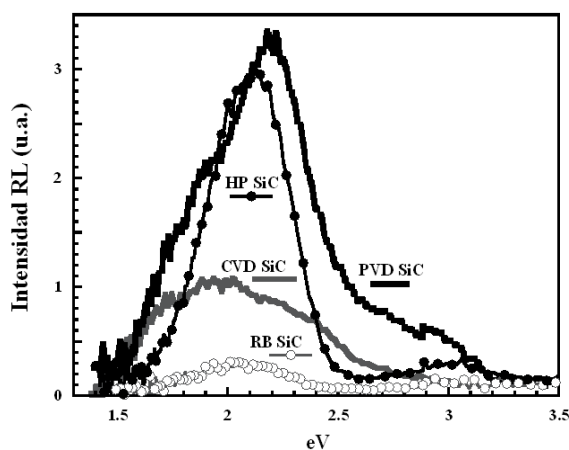
El estudio de la luminiscencia en SiC se encuentra enfocada a la identificación de procesos comunes en la modificación de propiedades eléctricas y de la emisión luminiscente con dosis de radiación, por lo que se han analizado en este sentido cada uno de los tres materiales utilizados en las medidas de conductividad (HP ‘Lote 1 y 2’, RB y CVD-SiC). Los experimentos de radioluminiscencia en HP-SiC se han realizado en su mayoría para la segunda partida de material (L2), aunque por comparación se incluyen algunos espectros tomados en la primera (L1). Para una mejor interpretación de los espectros de luminiscencia se han obtenido además datos de un cuarto tipo de SiC (PVD), y bajo las mismas condiciones se han tomado espectros de grafito, diamante, y silicio mono y poli-cristalino, correspondientes a fases adicionales encontradas en cantidad variable en las muestras de SiC, y que permitan identificar una posible contribución de éstos en los espectros de RL de carburo de silicio.

El procedimiento general comienza con medidas a muy baja tasa de dosis ( $\sim 10$  Gy/s) y temperatura de unos  $15^\circ\text{C}$ , condiciones que reflejan lo máximo posible el estado inicial del material, y posteriormente se analiza la evolución de la RL en función de dosis, tasa de

dosís y temperatura. Para el estudio de la RL con tiempo de irradiación, se ha posicionado el monocromador en una longitud de onda fija, correspondiente con el máximo de intensidad de la banda principal de cada material, registrándose la señal del fotomultiplicador en función de dosis hasta 200 MGy. La tasa de dosis se ha elevado a 5.4 kGy/s, siendo entonces la temperatura debido al intenso haz de aproximadamente 100 °C. La irradiación se interrumpe periódicamente para tomar un espectro completo en las condiciones iniciales de haz y temperatura.

La relación de la emisión con la temperatura aporta información adicional acerca del tipo de defectos que la originan, por lo que se han realizado ciclos de calentamiento/enfriamiento en cada una de las muestras. Además, para conocer el efecto de la temperatura de irradiación en la evolución de la luminiscencia a alta dosis, se han tomado espectros de RL de cada una de las muestras de HP-SiC (L1 y L2) previamente irradiadas a 290, 450, 650 y 800 °C a una dosis de 420 MGy. Esto ha permitido, además de establecer una correlación práctica entre cambios en luminiscencia y conductividad, comprobar la utilidad de la luminiscencia como método de caracterización de materiales.

Cada uno de los cuatro tipos de SiC monolítico examinados presentan emisión luminiscente entre 1.5 y 3.5 eV (800 - 350 nm), con una o más bandas de emisión de considerable anchura ( $< 0.4$  eV). El número de bandas que se pueden distinguir y su intensidad, aunque dentro del mismo orden de magnitud, varía dependiendo del tipo de material como se observa en la figura 6.31, donde se superponen los espectros iniciales de cada uno de ellos, registrados a 75 Gy/s, 15 °C.

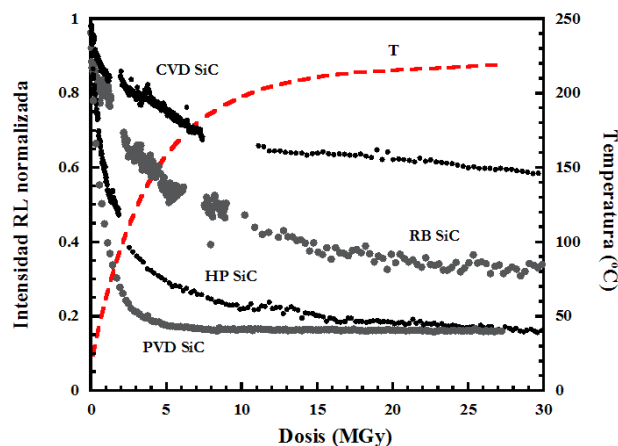


**Figura 6.31** Espectros de RL iniciales para HP (L2), RB, CVD y PVD-SiC. Irradiación con  $e^-$  1.8 MeV, 75 Gy/s, 15 °C.

En HP-SiC se distinguen claramente dos bandas de luminiscencia, una principal centrada en 2.10 eV (600 nm) más una pequeña emisión en 2.95 eV (420 nm). El espectro de RB consiste en una única banda centrada en 2.05 eV (630 nm) de menor intensidad, mientras que la forma de los espectros de CVD y PVD implica la existencia de varias componentes. No se observa emisión luminiscente por encima de  $\sim 3.1$ -3.3 eV para HP, CVD y PVD-SiC, o 2.5 eV en el caso de RB-SiC, de acuerdo con el rango de energías del *bandgap* para estos politipos (de 2.2 a 3.3 eV).

La evolución general de la luminiscencia con tiempo queda reflejada en la figura 6.32, donde se han representado los valores de RL registrados a una longitud de onda que coincide con el máximo de la emisión (HP a 2.10 eV (600 nm), RB a 2.05 eV (630 nm), CVD a 1.9 eV (650 nm), PVD a 2.2 eV (565 nm)) en función del tiempo de radiación. La intensidad disminuye rápidamente al inicio de la irradiación, y más lentamente a partir de los  $\sim 10$  MGy.

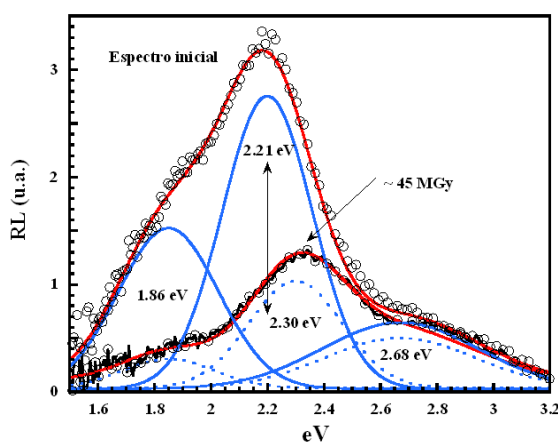
Hay que señalar, máxime en el caso de PVD, el *quenching* térmico debido al aumento de temperatura (mostrada con línea discontinua en la figura) por el incremento del haz de electrones como parte de la causa de la disminución de intensidad.



**Figura 6.32** RL a una longitud de onda fija (máximo de la emisión) de HP-SiC, RB-SiC, CVD-SiC y PVD-SiC

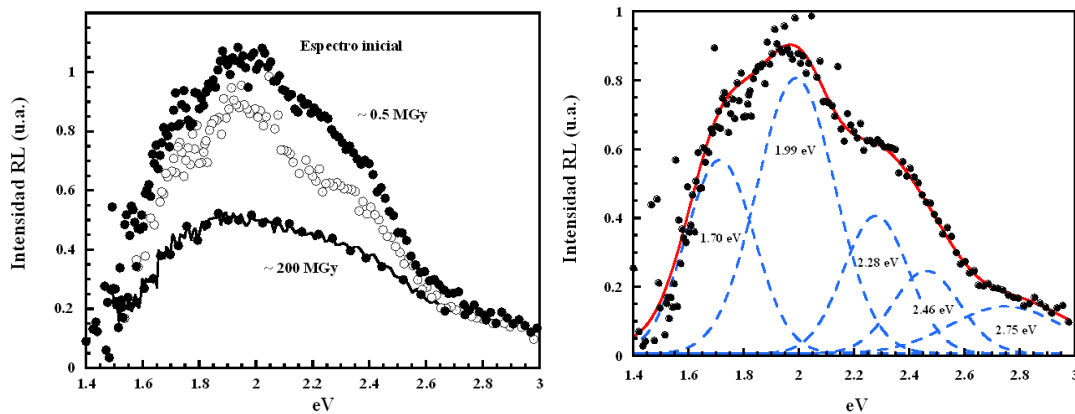
El efecto de la dosis de radiación produce en todos los casos la reducción de la intensidad de la luminiscencia, con ciertos matices. El registro de espectros completos de RL en diferentes puntos a lo largo de la irradiación muestra algunas diferencias en la evolución de cada una de las bandas en espectros complejos e incluso su desplazamiento en energía, y descubre la existencia de bandas adicionales.

En la figura 6.33 se muestran varios espectros de RL de PVD tomados a distintas dosis de irradiación. Los valores experimentales se ajustan muy bien con la suma de tres gaussianas con centros  $1.86 (\pm 0.03)$ ,  $2.21 (\pm 0.01)$  y  $2.68 (\pm 0.03)$  eV, también en la figura. Sin embargo, se observa un desplazamiento en energía en el pico de 2.2 eV, que evoluciona desde los 2.21 hasta 2.26 eV en los primeros 8 MGy, alcanzando un valor máximo a  $\sim 45$  MGy con 2.3 eV.



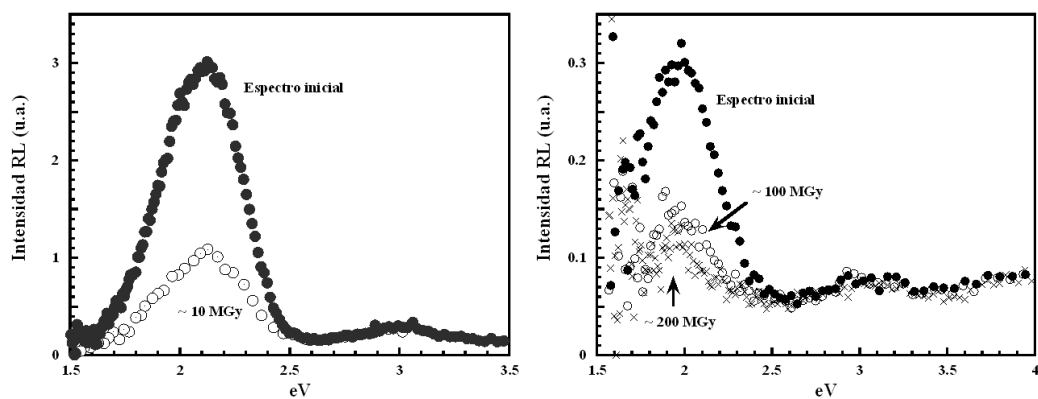
**Figura 6.33** Bandas de RL en función de dosis de PVD- SiC.

Los espectros de RL de CVD-SiC en función de dosis presentan una mayor complejidad. En los primeros minutos de irradiación de CVD-SiC (fig. 6.34a) la diferente evolución de sus bandas de luminiscencia descubre la existencia de al menos tres componentes. En el ajuste de la figura (fig. 6.34b) se consideran cinco gaussianas, centradas en 1.70, 1.99, 2.28, 2.46, y 2.75 eV, con un error  $< 0.5 \%$ .



**Figura 6.34** Bandas de RL en función de dosis para CVD-SiC (a), y descomposición gaussiana (b)

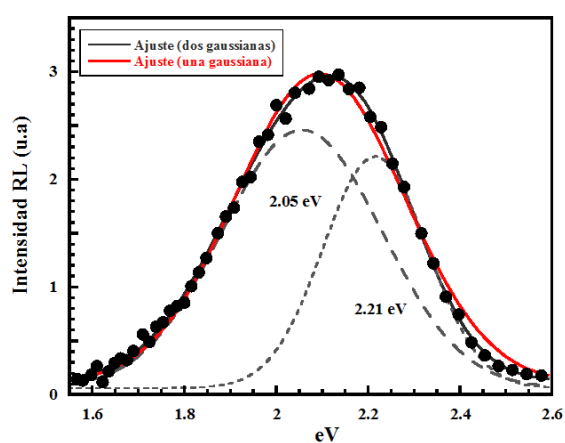
El desarrollo de las bandas de HP y RB-SiC es más sencillo. La banda centrada en 2.1 eV en HP-SiC disminuye su intensidad con dosis, mientras que no se aprecia ninguna modificación en la menor banda a 3.0 eV por encima de los 200 MGy (fig. 6.35a).



**Figura 6.35** Bandas de RL en función de dosis de HP-SiC (L2), 75 Gy/s, 15 °C (a) y 375 Gy/s, 25 °C (b).

La única banda de RB disminuye igualmente, sin ningún cambio de forma, anchura o posición (fig. 6.35b). Las débiles bandas  $> 2.5$  eV, comunes a todos los espectros aunque más claramente visibles en este caso por comparación con la débil emisión de RB-SiC, coinciden con el espectro de emisión de sílice observado durante irradiación bajo electrones [59]. Se ha comprobado que dicha señal procede de la excitación de las ventanas de cuarzo que forman parte del sistema óptico por la radiación de frenado (*Bremsstrahlung*) que se genera en la cámara de irradiación, y su intensidad por tanto depende tanto de la magnitud del haz de electrones como del número atómico  $Z$  efectivo de la muestra.

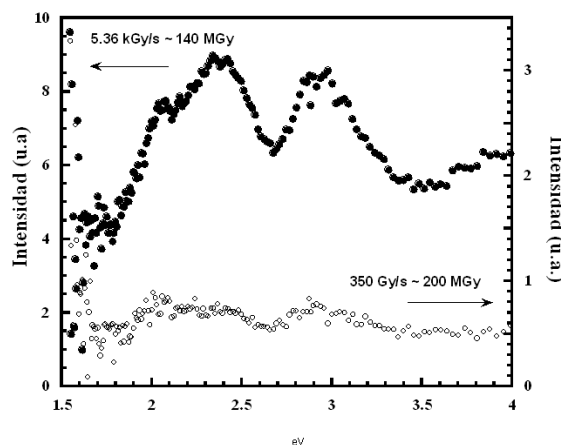
No se puede descartar la existencia de más de una banda solapada en RB y HP-SiC, de forma análoga a CVD y PVD-SiC, al menos en este último. La observación más detallada de la figura 6.35a permite identificar una pequeña asimetría en la banda principal en el espectro registrado a 10 MGy, de acuerdo con la configuración de una doble banda con comportamiento en función de dosis muy parecido para cada pico. En la figura 6.36 se compara la validez de los ajustes considerando la presencia de una o dos bandas de luminiscencia, estas últimas centradas en 2.05 y 2.21 eV respectivamente.



**Figura 6.36** Ajuste de los valores experimentales de RL en HP (L2) a la superposición de una o dos gaussianas

En el espectro de RL de HP-SiC a dosis  $> 200$  MGy de la figura 6.37, en el que la intensidad se ha reducido notablemente, se advierte además una modificación en la estructura de la banda, distinguiéndose dos componentes, en 2.38 y 2.1 eV (520 y 600

nm). Aumentando la tasa de dosis hasta 7kGy/s, se aprecia más claramente la presencia de las dos bandas e incluso la posibilidad de una banda adicional entre estas dos.



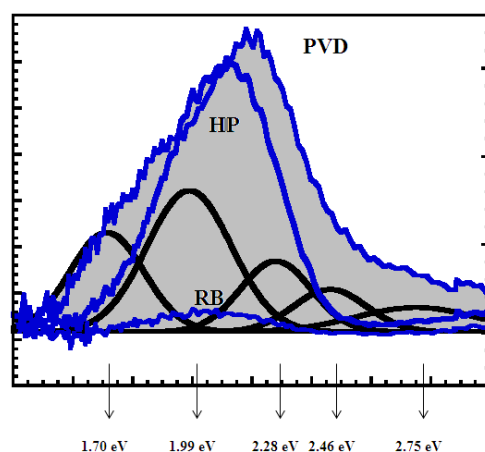
**Figura 6.37** Bandas de RL de HP-SiC (L2) a  $\sim 200$  MGy, 350 Gy/s y 5.36 kGy/s

Debido a su reducida intensidad, no es posible determinar si éstas corresponden a la creación de nuevos defectos con niveles localizados emisores de luz por efecto de la radiación, o si se encuentran en el espectro original.

La descomposición gaussiana de las emisiones de cada uno de los materiales permite por tanto establecer algunos puntos en común en todos ellos. Aunque no se han conseguido espectros de RL en PVD con un nivel de detalle comparable al mostrado en la figura 6.34 (CVD-SiC) que justifique su separación en mayor número de componentes, es claramente posible que su emisión sea semejante a la de CVD, con un mismo número de picos de emisión de diferente intensidad relativa. De la misma manera, la banda de RB podría estar compuesta de dos tal como en HP-SiC.

En la figura 6.38 se ha superpuesto el conjunto de bandas de CVD-SiC a los espectros de PVD, RB y HP-SiC para una mejor visualización de esta posibilidad. Esto permite la clasificación de las muestras en cuanto a su luminiscencia en dos tipos diferenciados: RB-HP y CVD-PVD y en cualquier caso se establece como característica común a todos ellos la emisión de luz en  $\sim 2$  eV.

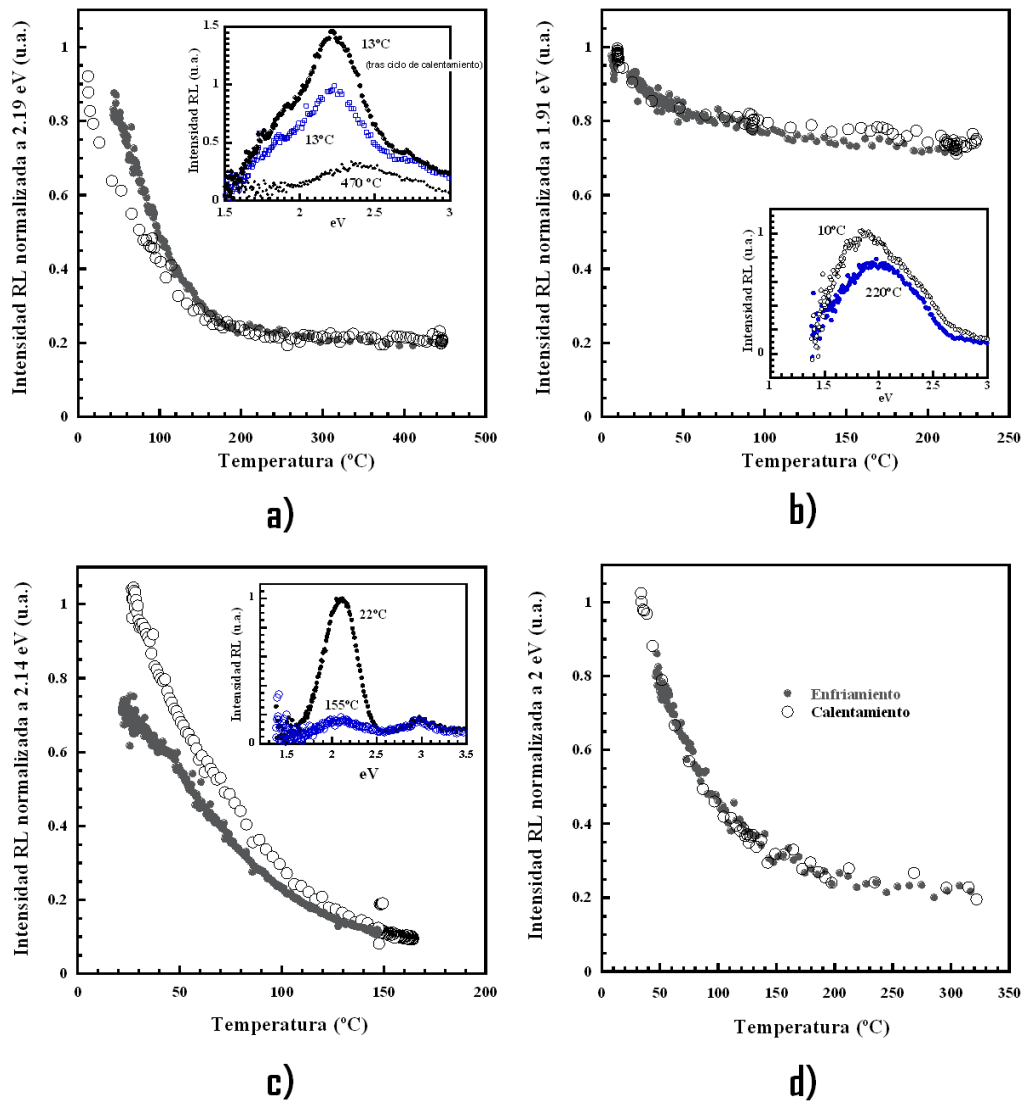




**Figura 6.38** Superposición de las bandas asociadas a CVD en los espectros de RL de PVD, RB y HP-SiC.

El espectro de emisión de un material luminiscente varía con la temperatura. Cuando ésta se incrementa, en general se observa un ensanchamiento de las líneas y disminución de intensidad. Esto ocurre como consecuencia del llenado de niveles vibracionales más altos que los correspondientes al nivel fundamental y excitado causantes de la emisión, ya que el sistema puede regresar al estado desexcitado mediante un proceso no radiativo (*quenching* térmico). Este aspecto es indeseable, si se desea utilizar la emisión identificativa de cada material como medio para la monitorización de éstos a temperaturas de trabajo más o menos elevadas. A temperaturas suficientemente altas, se pueden producir fenómenos de recombinación de defectos (*annealing*), lo que proporciona información adicional acerca del tipo de defectos involucrados. Para conocer el efecto de la temperatura en las bandas de luminiscencia que se han descrito, cada una de las muestras se ha sometido a calentamientos de hasta 450 °C. Los calentamientos se han realizado en muestras irradiadas por encima de los  $\sim 100$  MGy, cuando la reducción de la intensidad de la luminiscencia con dosis es mínima. El registro de RL se realiza a una longitud de onda fija correspondiente a la intensidad máxima del espectro de luminiscencia durante irradiación a 75 Gy/s en función de la temperatura para un ciclo de calentamiento/enfriamiento a 0.2 °C/s. Se han tomado además espectros completos (200-900 nm/1.4-6.0 eV) antes del calentamiento a unos 20 °C, a la temperatura máxima alcanzada, y tras el enfriamiento para analizar posibles cambios en la estructura de bandas.

En las figuras 6.39a-d se recogen las curvas de calentamiento/enfriamiento, y algunos de los espectros tomados a distintas temperaturas. Se observa un comportamiento muy diferente para cada una de las muestras:



**Figura 6.39** Curvas de calentamiento/enfriamiento de PVD-SiC (a), CVD-SiC (b), HP-SiC (c) y RB-SiC (d)

Recuadros: espectro completo a distintas temperaturas

La intensidad de RB y CVD se reduce con el incremento de temperatura, recuperando el valor original tras el enfriamiento, lo que indica que la variación es debida a *quenching* térmico y no a un posible *annealing* de los defectos producidos.

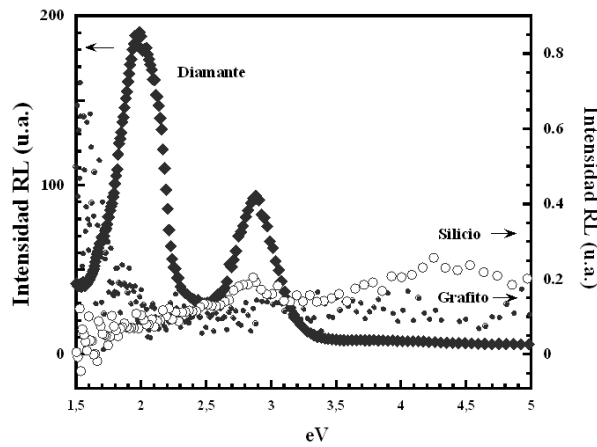
En el primer caso, la única banda a 2.05 eV desaparece casi totalmente a 300 °C, mientras que en el segundo la reducción, que tiende a estabilizarse a partir de los ~100 °C, es de alrededor del 25 % a 250 °C. La figura 6.39b incluye la comparación de los de los espectros obtenidos a 10 y 220 °C, mostrando que la temperatura afecta principalmente a la banda de 1.80 eV.

Tampoco existe indicación alguna de una recombinación de los defectos para HP-SiC, donde la RL con el enfriamiento de la muestra no recupera su valor original, sino que se ha visto ligeramente reducida. Este efecto se debe posiblemente a la acumulación de dosis durante el proceso, debido a que no se había alcanzado el nivel de saturación con dosis. La banda de 3.0 eV no es afectada de ningún modo por el incremento de la temperatura hasta los 160 °C.

El PVD-SiC es el único material para el que se observa una recuperación del daño producido por radiación como consecuencia del calentamiento. La intensidad registrada a 2.19 eV disminuye en un factor 5 a 150 °C, permaneciendo constante hasta los 450°C (fig. 6.39d). Se obtiene, a diferencia de los demás casos, una intensidad mayor que la inicial cuando se alcanza la misma temperatura. El calentamiento tiene un efecto diferente en cada uno de las tres bandas identificadas (1.86, 2.21, and 2.68 eV), siendo mucho mayor para la de 1.86 eV, como se observa en el recuadro superior de la figura 6.39d. El espectro de RL recobra el nivel de intensidad correspondiente a un estado de daño anterior después del enfriamiento, no así el desplazamiento en energía del pico de 2.2 eV (fig. 6.33). Por tanto, los mecanismos responsables de la disminución de la intensidad de la luminiscencia y del desplazamiento en energía durante irradiación tienen un origen diferente, este último probablemente relacionado con una modificación en la estructura cristalina o cambio de orientación de los nano-dominios cristalinos (XRD, sección 6.5).

Como ayuda para la identificación del origen de las bandas de luminiscencia se ha procedido a la irradiación en exactamente las mismas condiciones de tasa de dosis y temperatura de piezas de grafito, diamante, y silicio mono y poli-cristalino ya que se han detectado estas fases en algunas de las muestras.

En la figura 6.40 se presentan los resultados obtenidos, en ejes separados debido a la gran intensidad del espectro de diamante.



**Figura 6.40** Espectros de RL de silicio, grafito y diamante a 75 Gy/s, 15 °C

No se observa ningún tipo de emisión de luz en grafito, cuyo registro se compone de ruido, con un incremento por debajo de 2 eV ( $> 700$  nm) debido a la dispersión de la luz procedente del filamento que constituye la fuente de electrones del acelerador y que por su temperatura emite en esta región. Tampoco en el caso del silicio, en sus dos formas, se aprecia emisión alguna aparte de la procedente de las ventanas de cuarzo, de las que ya se ha hablado.

No se puede hablar por tanto de contribución alguna de Si o grafito en la luminiscencia del SiC. La irradiación de diamante resulta en dos bandas centradas en  $\sim 2$  eV y 2.95 eV (620- 420 nm), que guardan cierta similitud con las observadas para HP-SiC. La banda principal, en la zona común a todos los materiales ( $\sim 2$  eV), está relacionada con vacantes individuales atrapadas en átomos de N en diamantes tanto naturales como sintéticos [60-61]. Para establecer una correlación entre dicha emisión y la del SiC es necesario un estudio más detallado de estas bandas en función de dosis, tasa de dosis y temperatura.

Además de la presencia de grafito, silicio, y alúmina que revelan los análisis químicos y espectroscópicos se presume la existencia, al menos en los SiC comerciales, de B y N incorporados durante el proceso de fabricación [62] y otras impurezas típicas como Ga o Al [63]. En particular, se han encontrado trazas de alúmina en HP-SiC que permitirían relacionar su espectro con la banda en 2.95 eV (420 nm) que se observa en zafiro,

asociada a centros F [64], en irradiaciones realizadas en prácticamente idénticas condiciones. Sin embargo, se ha descartado esta contribución en HP-SiC por la ausencia de las siempre presentes bandas de  $\text{Cr}^{3+}$  en 1.77 eV (700 nm).

En la literatura se encuentran datos sobre luminiscencia en carburo de silicio en su mayoría relacionados con sus aplicaciones en la industria electrónica y por tanto en material de alta pureza o con un dopado específico y obtenidos a baja temperatura. En la tabla 6.VIII se compara la posición de las bandas de luminiscencia identificadas en este trabajo con datos de otros autores en distintos tipos de SiC, que sugieren algunas posibilidades en cuanto al origen de dichas bandas:

**Tabla 6.VIII** Posición de bandas de RL en SiC y datos procedentes de la literatura.

RL SiC				PL SiC (Bibliografia)					
CVD	PVD	HP	RB	[65]**	[66]	[67]**	[68]	[69]**	[70]
3C	6H			3C		6H	6H	a-SiC:H	a-SiC
1.70 eV	1.86 eV			1.7 eV					
1.99 eV		2.00 eV	1.96 eV		1.90 eV			1.95 eV	
2.28 eV	2.21 eV	2.21 eV		2.3 eV (N)		2.14 eV (B-N)	2.2 eV (B)		
2.46 eV	2.68 eV	2.4 eV*					2.65 eV		2.43 eV
2.75 eV							(Al-N)		
		2.95 eV							

\* Alta dosis / tasa de dosis

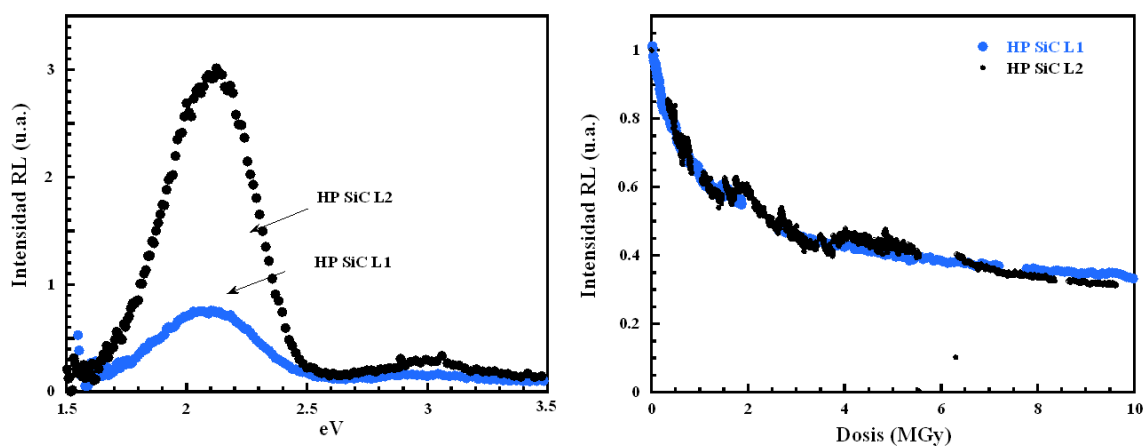
\*\* Luminiscencia a temperatura ambiente

En los escasos trabajos existentes a temperatura ambiente o superior se asocia comúnmente la emisión en el amarillo, en torno a 2 eV, con el dopado de SiC con boro y nitrógeno [71-72]. Aunque no se ha descrito la estructura del centro, se considera que involucra otro tipo de defectos de la red como vacantes o intersticiales [73]. Por ejemplo, se ha observado desigual intensidad luminosa en 6H-SiC dependiendo de la zona de la muestra aun con una distribución de principales tipos de impurezas uniforme [67] que apunta a una relación de este tipo. Alrededor de 2.65 eV, la luminiscencia se describe

como recombinación de pares donador-aceptor Al-N [68] en SiC hexagonal, mientras que las bandas en 1.7 eV y 2.3 eV se observan en SiC cúbico y se vinculan con *stacking faults* y nitrógeno respectivamente [65]. En SiC amorfo se ha encontrado emisión en 1.95 eV, y 2.43 eV [69], mientras que estudios de fotoluminiscencia a baja temperatura relacionan líneas de emisión en 1.90-1.92 eV con dislocaciones y otros defectos extendidos [66].

La falta de unanimidad en la descripción de la emisión en carburo de silicio exige aceptar como posibilidad cualquier tipo de defectos presentes inicialmente en el material como origen de la luminiscencia, y cualquier modificación de las bandas como resultado del daño por radiación, tanto electrónico (ionización) como de desplazamiento. Es evidente, a pesar de la gran cantidad de datos recogidos, la dificultad encontrada en la tarea de identificación del origen de las bandas de luminiscencia que supone el primer paso para la interpretación de su evolución. Sin embargo, con un interés principalmente práctico a más corto plazo, se han obtenido resultados que muestran la capacidad de la RL como herramienta de caracterización y que permiten relacionar RL y conductividad.

Como se discutió anteriormente, la conductividad inicial difiere en casi dos órdenes de magnitud en HP-L1: 0.3 S/m y HP-L2:  $5 \cdot 10^{-3}$  S/m), hecho de origen desconocido aunque se ha atribuido a la presencia de diferentes cantidades de los mismos tipos de defectos puntuales. En la figura 6.41a se comparan los espectros iniciales de HP (lote 1) y HP (lote 2).

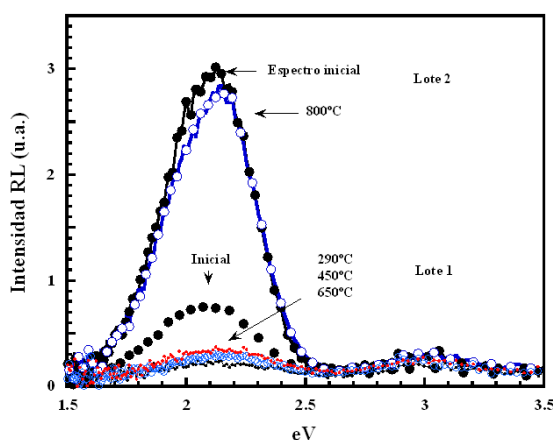


**Figura 6.41** Comparación de los espectros de RL iniciales (a) de los dos lotes de HP-SiC utilizados, y su evolución con tiempo de irradiación (b).

Al igual que en el caso de las medidas de conductividad, se ha encontrado una diferencia notable en la intensidad de los espectros de RL de muestras de HP-SiC procedentes de diferentes partidas, que muestran sin embargo un comportamiento idéntico en función de la dosis. Ambos presentan la misma estructura, siendo sin embargo la emisión aproximadamente 4 veces más intensa en el segundo caso. La intensidad de la luminiscencia en 2.1 eV con tiempo de irradiación sigue una evolución idéntica para las dos muestras (fig. 6.41b).

Para el estudio de la RL a altas dosis y a temperaturas de irradiación por encima de los 100 °C, se han registrado los espectros de emisión de las muestras de HP-SiC (L1 y L2) previamente irradiadas en las pruebas de conductividad a 290, 450, 650 y 800 °C hasta 420 MGy (7 kGy/s). Las medidas de RL se realizan con una tasa de dosis suficientemente baja (375 Gy/s) que permita la comparación de los resultados a una temperatura de unos 25 °C y evitando cualquier modificación adicional del material introducida por la siguiente irradiación.

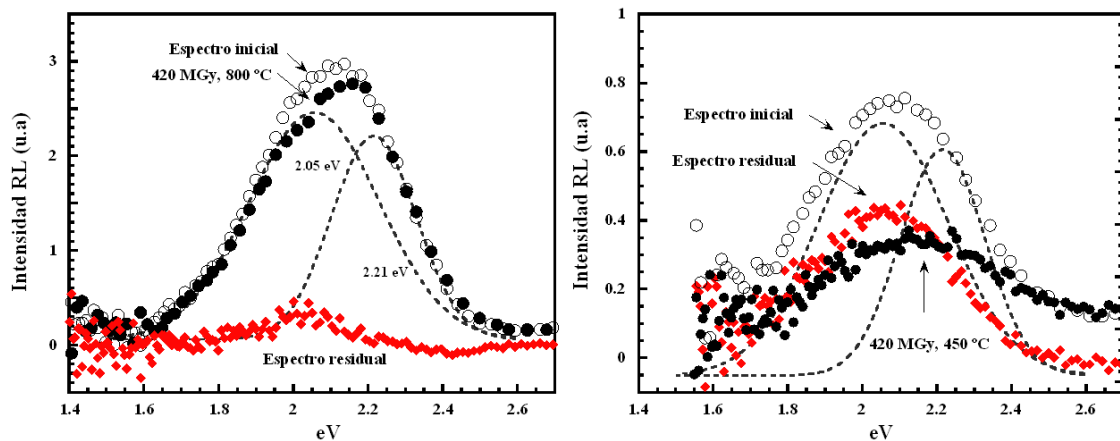
En la figura 6.42 se comparan los espectros obtenidos tras irradiación a alta dosis a diferentes temperaturas con los espectros iniciales de ambos lotes de HP-SiC. La intensidad de la emisión en  $\sim 2.1$  eV se reduce sensiblemente en las muestras irradiadas hasta 650 °C, mientras que a 800 °C se ve mínimamente modificada.



**Figura 6.42** Espectros de RL para dos lotes diferentes de HP-SiC tomados durante irradiación a 375 Gy/s, 35 °C.

Se comparan muestras en estado de recepción con muestras irradiadas a 420 MGy a 290, 450, 650, y 800 °C.

La sustracción de los espectros de RL tomados en muestras irradiadas hasta 420 MGy indica que la banda de 2.05 eV es la única afectada a 900 °C (fig. 6.43a) y la más susceptible a la radiación en general a cualquier temperatura, como se muestra en el ejemplo de la figura 6.43b:



**Figura 6.43** Comparación de espectros inicial y después de irradiación hasta 420 MGy a 900 °C (a) y 450 °C (b) en HP-SiC

Estos resultados concuerdan perfectamente con los resultados de conductividad, en los que a bajas temperaturas se produce la disminución en un orden de magnitud de la conductividad eléctrica, y solamente en un factor dos a 800 °C, poniendo de manifiesto la similitud entre ambos procesos.

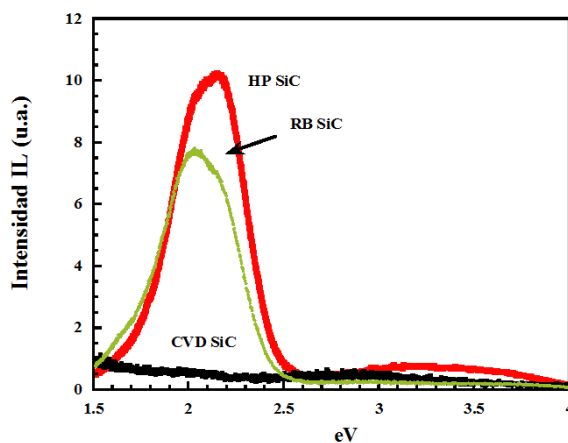
El efecto de la temperatura en los mecanismos de daño que operan en el carburo de silicio (amorfización/recristalización, hinchamiento) se ha estudiado generalmente para irradiación con iones y neutrones, habiéndose encontrado igualmente una menor sensibilidad del material a la degradación a mayor temperatura [74-76] debido a la aniquilación de defectos mediante recombinación de vacantes e intersticiales. Aunque el daño por desplazamiento primario que genera la irradiación con electrones es muy bajo comparado con el de neutrones e iones, se puede producir en materiales covalentes a partir de la ionización un desplazamiento secundario como consecuencia del proceso conocido como radiólisis [77], que podría tener lugar en HP-SiC.



#### 6.4.4 Medidas de ionoluminiscencia (IL)

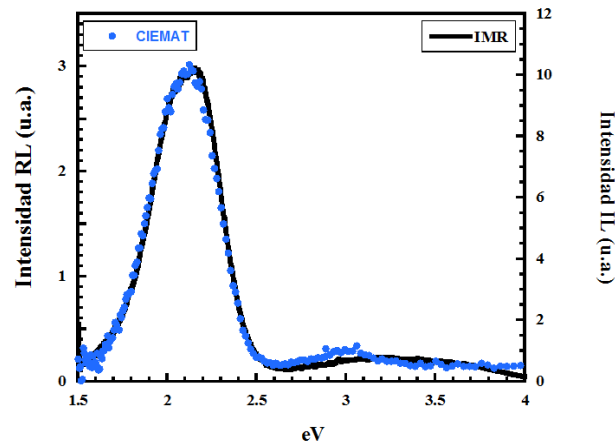
Como parte de la colaboración establecida con el Instituto de Investigación de Materiales de la Universidad de Sendai, Japón (IMR), que pretende la puesta en común de diferentes escenarios para el desarrollo de la luminiscencia como método de caracterización de materiales y daño inducido por radiación, se han realizado una serie de experimentos complementarios de luminiscencia inducida por radiación (RL) e ionoluminiscencia (IL) o luminiscencia inducida por un haz de iones. La utilización de diferentes fuentes de radiación permite además analizar la importancia relativa de ionización y desplazamiento.

En el sistema descrito en la sección 6.4.2, se ha registrado la luminiscencia inducida por un haz de protones de 1 MeV, con una corriente de  $10^{-7}$  A/cm<sup>2</sup> ( $\approx 30$  kGy/s,  $8 \cdot 10^{-9}$  dpa/s) a 20 °C para HP, RB y CVD-SiC (fig. 6.44).



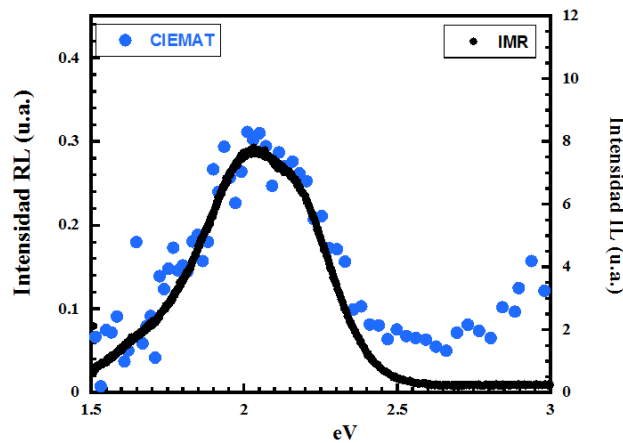
**Figura 6.44** Espectro de luminiscencia inducida por haz de protones de 1.0 MeV en HP, RB y CVD-SiC

La figura 6.45 muestra la gran similitud entre los espectros de IL y RL obtenidos en HP-SiC. Además de la emisión principal con posición, anchura (0.45 eV FWHM), y forma prácticamente idénticos, también se observa una pequeña banda en la zona de 400 nm (3 eV), más estrecha en el caso de irradiación con electrones.



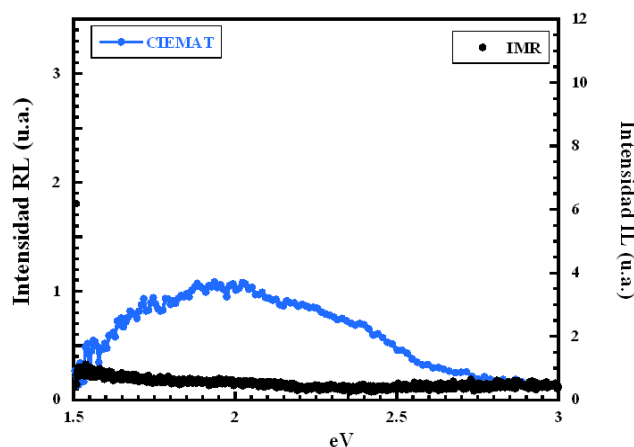
**Figura 6.45** Luminiscencia inducida por electrones de 1.8 MeV y por protones de 1.0 MeV en HP-SiC

El espectro más sencillo de RB-SiC (fig. 6.46) es muy similar al obtenido durante irradiación con electrones, con una sola banda en 2 eV (0.51 eV FWHM). Hay que destacar, sin embargo, que las intensidades relativas para ambos materiales no son iguales para los dos tipos de radiación ( $I_{HP}/I_{RB} \sim 10$  electrones,  $I_{HP}/I_{RB} \sim 1.25$  protones).



**Figura 6.46** Luminiscencia inducida por electrones de 1.8 MeV y por protones de 1.0 MeV en RB-SiC

Estos resultados contrastan con los obtenidos para CVD-SiC, para el que no se ha identificado ninguna emisión durante irradiación con protones (fig. 6.47).



**Figura 6.47** Luminiscencia inducida por electrones de 1.8 MeV y por iones de 1.0 MeV en CVD-SiC

La ausencia de emisión en CVD-SiC, y la diferente intensidad relativa de HP-SiC y RB-SiC obtenida por ambos métodos se puede explicar a partir de la diferente profundidad de penetración de protones de 1.0 MeV y electrones de 1.8 MeV, y de la densidad óptica (OD) o absorción por unidad de longitud de cada material. El alcance de penetración en SiC es de  $\sim 10 \mu\text{m}$  para protones de 1 MeV y  $\sim 3000 \mu\text{m}$  para electrones de 1.8 MeV lo que da cuenta del ‘volumen irradiado’. Por otro lado, el volumen neto emisor de luz ‘volumen emisor’ depende de la autoabsorción. El CVD-SiC es translúcido y su OD (Densidad Óptica), que se ha medido directamente con un espectrofotómetro (Varian Cary 5E), es  $\sim 0.6$  en 600 nm, lo que corresponde a una profundidad óptica (distancia a la que la intensidad cae un factor  $1/e$ , 37 %) de aproximadamente  $540 \mu\text{m}$ . En las muestras de HP y RB-SiC, muy opacas, la densidad óptica es demasiado alta ( $OD > 6$ ) para ser medida de la misma manera, pero puede estimarse un valor a partir del *skin depth* (medida de la penetración de cualquier radiación electromagnética en la materia, en términos de  $1/e$ ).

A partir de sus valores de conductividad y considerando la expresión:

$$\delta = \sqrt{\frac{2\rho}{2\pi f \mu_R \mu_0}}$$

donde  $\rho$  es la resistividad,  $f$  la frecuencia y  $\mu = \mu_R \cdot \mu_0$  la permeabilidad magnética (se ha tomado como 1), se obtienen los valores para el *skin depth* en la zona de máxima emisión  $\sim 2$  eV ( $5 \cdot 10^5$  GHz) que se recogen en la tabla 6.IX.

**Tabla 6.IX** Relación de *skin depth* según conductividad e intensidad RL/IL para HP y RB-SiC

	<sup>1</sup> $\sigma_0$ (S/m)	<i>Skin depth</i>	<sup>2</sup> Int. RL	*Int. corregida	<sup>3</sup> Int. IL
<b>CVD-SiC</b>		540 $\mu\text{m}$	1	1	
<b>HP-SiC L1</b>	0.25 S/m	45 $\mu\text{m}$	0.8	9.6	---
<b>HP-SiC L2</b>	0.055 S/m	302 $\mu\text{m}$	3	5.4	10
<b>HP-SiC L2'</b>	0.019 S/m	163 $\mu\text{m}$		9.9	
<b>RB-SiC</b>	1.7 S/m	17 $\mu\text{m}$	0.3	9.5	8

\*Intensidad corregida por *skin depth* y normalizada a 1 para CVD-SiC

<sup>1</sup> Tabla 6.VII

<sup>2</sup> Figs. 6.31, 6.41a

<sup>3</sup> Fig. 6.44

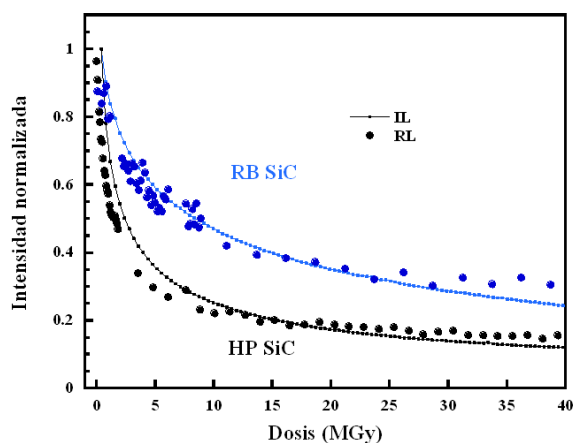
Para los protones de 1 MeV, con una penetración de solamente 10  $\mu\text{m}$ , la absorción es mínima en el recorrido hasta la superficie (se está midiendo IL de prácticamente el volumen irradiado), mientras que para electrones, con un volumen de irradiación mayor, se ha de tener en cuenta la absorción de cada material (*skin depth*).

En la tabla anterior, se ha corregido la intensidad de RL en función de este factor, de cuyos resultados se obtienen dos conclusiones:

- Las intensidades relativas de HP y RB-SiC son muy similares si se tiene en cuenta la autoabsorción.

- La emisión de CVD-SiC es pequeña (en un orden de magnitud) en comparación con la de HP y RB-SiC y no es posible su medida con un sistema de menor sensibilidad y con un volumen de irradiación menor. Teniendo en cuenta la diferente penetración de la partícula incidente ( $\times 300$ ), y la mayor sensibilidad del sistema ( $\times 25$ ) para los electrones y corrigiendo por la tasa de dosis en ambos casos (electrones: 375 Gy/s, protones: 30 kGy/s), se tiene una ganancia total de dos órdenes de magnitud en el sistema de RL, que explica la ausencia de señal en el sistema de IL.

En función de ionización (Gy) la evolución de la intensidad de las bandas de luminiscencia principales en cada material durante irradiación con iones (30 kGy/s, 20 °C) es la misma que la observada durante irradiación con electrones (5.4 kGy/s, 100 °C), con una rápida disminución inicial y más lento decrecimiento posteriormente. En la figura 6.48 se presenta la intensidad de estos picos normalizada al valor inicial en función de dosis.



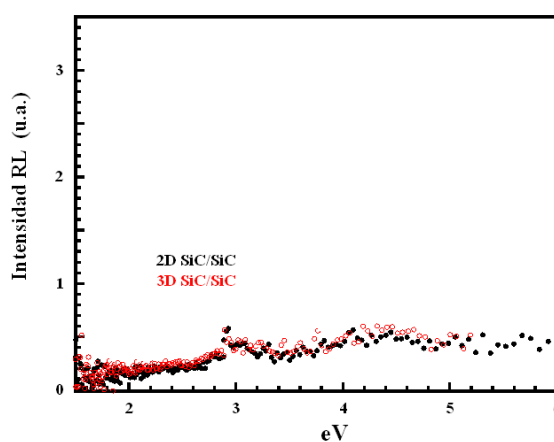
**Figura 6.48** Evolución con dosis de la intensidad de la luminiscencia a 600 nm (HP-SiC) y 620 nm (RB)

El excelente acoplamiento de ambas curvas en función de dosis de ionización, así como los bajos niveles de desplazamiento que se tienen, de  $\sim 5.7 \cdot 10^{-6}$  dpa (electrones) y  $\sim 10^{-5}$  dpa (protones) pone de manifiesto la importancia de la ionización en el proceso. Los resultados muestran que a pesar de las diferencias en las condiciones de irradiación y los sistemas de medida, los resultados para electrones y protones son semejantes, si se tienen

en cuenta la profundidad de penetración de la partícula y la autoabsorción. Esto sugiere que los mecanismos de excitación de los defectos involucrados son comunes para los dos tipos de radiación y no dependen en gran medida de la temperatura y tasa de dosis.

#### 6.4.5 Luminiscencia de compuestos SiC/SiC

Por último, se han realizado algunas medidas en compuestos reforzados SiC/SiC, materiales que están siendo desarrollados por distintos laboratorios, para examinar la posibilidad de una identificación por separado de emisiones procedentes de fibras y el material matriz. Se han analizado las muestras 2D y 3D suministradas por ENEA durante irradiaciones comprendidas desde los 75 Gy/s a 10.7 kGy/s, a temperaturas de entre 15 y 450 °C, alcanzándose una dosis de 300 MGy. La estructura cúbica tanto de la matriz como de las fibras bien plantea la posibilidad de encontrar al menos una emisión similar a la observada en CVD-SiC. Sin embargo, no ha sido posible la detección de ninguna señal en absoluto (fig. 6.49).

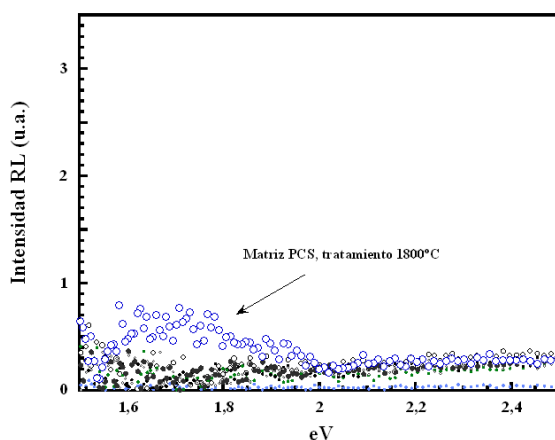


**Figura 6.49** Espectros de RL iniciales para 2D y 3D CVI SiC/SiC durante irradiación con  $e^-$  de 1.8 MeV a 375 Gy/s.

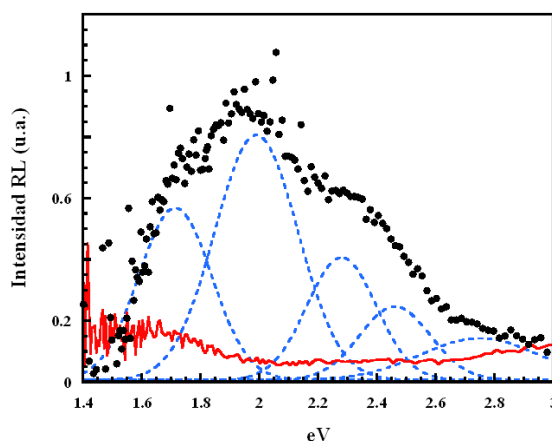
El recubrimiento de C de las fibras y de CVD-SiC durante el proceso de fabricación se apunta en un primer momento como posible causa de la ausencia de emisión. Para esclarecer esto, se han proyectado una serie de experimentos con material producido por el grupo de Ciencia y Tecnología de fibras y compuestos cerámicos (*National University of Defense Technology*, China), con el que se ha tenido la oportunidad de analizar por

separado los distintos constituyentes de los compuestos SiC/SiC. Se han examinado dos tipos de matriz (PCS y LPCS), antes y después de un tratamiento térmico que permite la cristalización, las fibras antes y después de un recubrimiento de pirocarbono, y finalmente los compuestos derivados de cada tipo de matriz.

El estudio de radioluminiscencia de estas muestras a 75 Gy/s, 375 Gy/s y 5.4 kGy/s conduce al mismo resultado negativo anterior, sin la detección de ninguna emisión del compuesto, ni de los diferentes constituyentes por separado. Únicamente en la matriz PCS a la que se le ha realizado un tratamiento térmico a 1800 °C (que permite la cristalización en el sistema cúbico) se ha registrado señal de una pequeña banda en  $\sim 1.7$  eV (fig. 6.50), que en la literatura se asocia precisamente al politipo 3C-SiC (Tabla 6.XI) y que coincide en posición con una de las bandas que forman parte del espectro de CVD-SiC, material con la misma estructura cristalina (figura 6.51).



**Figura 6.50** Espectros de RL iniciales de 3D PIP SiC/SiC LPCVS/PCS, fibras KD-I sin recubrimiento, y matrices PCS y LPVCS con y sin tratamiento térmico a 1800 °C durante irradiación con electrones de 1.8 MeV a 375 Gy/s.



**Figura 6.51** Espectros de RL de CVD-SiC, y matriz derivada de PCS

Como se ha comentado en el apartado anterior, la eficiencia luminiscente de CVD-SiC, de estructura cúbica, es pequeña en comparación con los materiales con politipo 6H (RB y HP). En estos materiales, muy opacos, es de esperar además que la luminiscencia sea también muy baja. El *skin depth*, medida de la ‘transparencia’ de un material, depende de la longitud de onda de la radiación, siendo mayor a mayores longitudes de onda, de acuerdo con la zona en la que se observa la débil emisión en M-1 PCS.

En general, la casi total ausencia de emisión debe estar relacionada con la pobre manufactura de estos compuestos en fases primarias de desarrollo. La mayor anchura de las líneas de difracción de rayos X en los compuestos 2D y 3D, que indican un grado de cristalinidad menor, y en particular las diferencias entre M1 y M2 (ver sección 6.5, donde se muestran los análisis de difracción de rayos X de M1 y M2 antes y después de irradiar), podrían ser el origen de una menor eficiencia en la emisión de luminiscencia. Una mayor cantidad de defectos en estos materiales, de los que no se tiene más información, es probable que produzca la extinción (*quenching*) de la luminiscencia. En particular, se sabe que la matriz LPVCS tiene un mayor contenido en oxígeno debido a su proceso de fabricación, conocido por alterar la eficiencia de la luminiscencia, dependiendo de su concentración [78-79].

En esta sección se ha estudiado sistemáticamente la luminiscencia inducida por radiación de cuatro tipos de carburo de silicio monolítico en función de dosis, tasa de dosis y



temperatura. Se han identificado emisiones en común para todos ellos, aunque tanto la estructura de bandas como la eficiencia luminiscente o la respuesta con temperatura dependen del tipo de SiC examinado. En todos los casos la evolución general con tiempo de irradiación consiste en la reducción de intensidad de la luminiscencia, hecho que debe estar relacionado con otro tipo de procesos que tienen lugar durante irradiación y que se analizarán en el último capítulo de esta primera parte. Mediante la medida de luminiscencia inducida por haz de protones en el mismo tipo de muestras se ha mostrado que, teniendo en cuenta la diferente penetración de partícula y la autoabsorción, se obtienen similares resultados para e- y protones, prueba de la potencial versatilidad de la técnica como método de caracterización de materiales durante irradiación.

Sin embargo, no se han encontrado resultados satisfactorios para los compuestos SiC/SiC analizados. No se ha detectado emisión significativa de RL cubriendo un amplio rango de tasas de dosis y dosis acumulada, cuestión que requiere de más trabajo en esta línea, así como otros aspectos relativos al origen de las bandas de luminiscencia o al desplazamiento observado en uno de los picos de PVD-SiC.

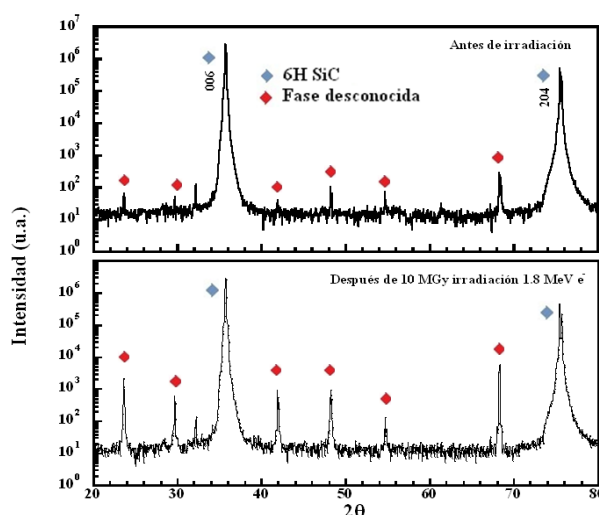
## **6.5 Estudio de la microestructura**

La utilización de forma combinada de técnicas de caracterización como XRD, SEM-EDX, AFM y TEM aporta información adicional sobre aspectos relativos a la microestructura y posibles cambios producidos por la radiación tales como defectos extendidos, modificación de fases cristalinas y fronteras de grano e incluso *swelling*, que condicionan las propiedades físicas del sólido.

Dependiendo de las características de cada material, y según resultados obtenidos, se han realizado diversos tipos de análisis antes y después de irradiar en muestras de RB, CVD, HP, y PVD-SiC tanto en instalaciones del CIEMAT como en laboratorios externos (capítulo 5). Además, se incluyen análisis realizados por el Grupo de Ciencia y Tecnología de fibras y compuestos cerámicos de la Universidad de Tecnología de Defensa, Changsha (China) de las muestras SiC/SiC cedidas en colaboración. Dada la importancia del politipo en las características del carburo de silicio, se ha hecho especial énfasis en el análisis de la estructura cristalina de todos los materiales antes y después de irradiación.

### 6.5.1 PVD-SiC

En la figura 6.52 se muestran los diagramas de difracción de Rayos X de PVD-SiC realizados en idénticas condiciones para una comparación directa, de una muestra referencia y una muestra irradiada hasta 10 MGy a baja temperatura.



**Figura 6.52** Diagrama de difracción de PVD-SiC, antes y después de irradiación con  $e^-$  1.8 MeV 10 MGy.

Los patrones obtenidos, representados en escala logarítmica, muestran la presencia de únicamente dos picos correspondientes a la fase hexagonal 6H, debido a la orientación preferente de los nanocristales junto a una serie de picos de menor intensidad que revelan la existencia de una fase minoritaria. En el detalle ampliado del recuadro superior, se observa un incremento de la intensidad de la fase adicional tras irradiación con electrones de aproximadamente un orden de magnitud.

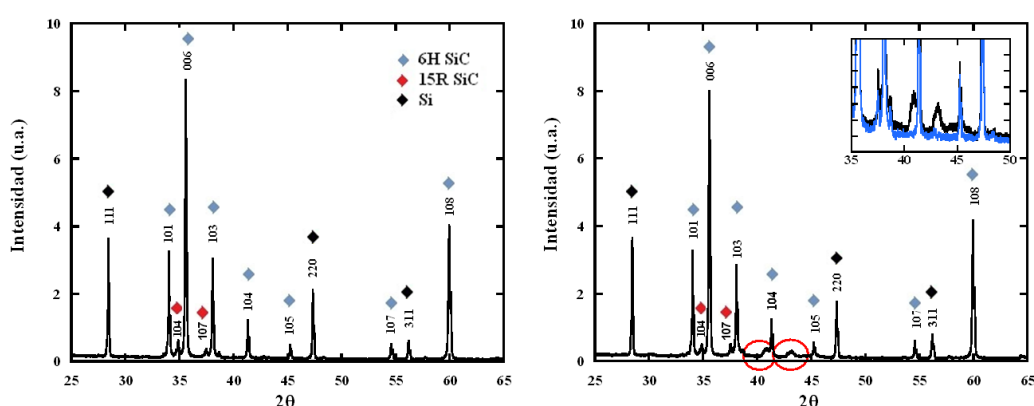
Los análisis químicos llevados a cabo en este tipo de muestras por medio de SEM-EDX señalan la presencia de cierta cantidad de oxígeno, antes y después de irradiación:

**Tabla 6.X** Análisis químicos (SEM-EDX). PVD-SiC antes y después de irradiación.

	Wt %	
	Antes de irradiación	Después de irradiación
C	29.69 ( $\pm 9.56$ )	28.96 ( $\pm 9.12$ )
Si	69.77 ( $\pm 7.66$ )	70.66 ( $\pm 7.54$ )
O	0.54 ( $\pm 0.36$ )	0.38 ( $\pm 0.29$ )

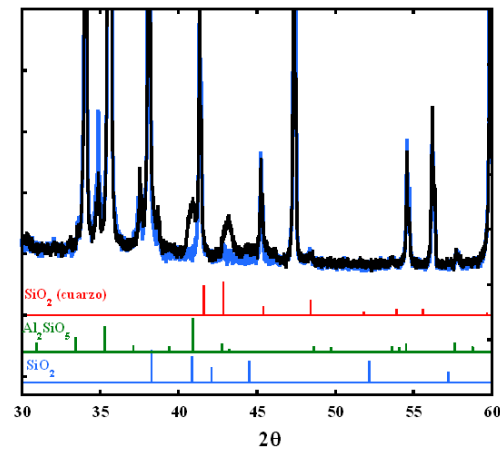
### 6.5.2 RB-SiC

En RB-SiC, al igual que en el caso de la conductividad, la microestructura no sufre grandes cambios con la irradiación. Los análisis de difracción de rayos X muestran la existencia de, además de la fase mayoritaria hexagonal, una fase de SiC de simetría romboédrica, y la presencia de Si cristalino. El difractograma obtenido en la muestra irradiada presenta dos nuevos picos de gran anchura indicativos del crecimiento de una nueva fase, que no se ha identificado (fig.6.53), y que no corresponde con ningún politipo de carburo de silicio.



**Figura 6.53** Diagrama de difracción de RB-SiC antes (a) y después de irradiación a 450 °C con electrones de 1.8 MeV, a 7kGy/s, 420 MGy (b). Recuadro superior: detalle de los picos adicionales posirradiación.

En la figura 6.54 se compara el patrón obtenido con los difractogramas de SiO<sub>2</sub> estructura tipo cuarzo y de Al<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>, donde se muestra la posibilidad de que estos picos correspondan a una mezcla de sílice y aluminosilicatos, que podrían proceder de la adición de alúmina y sílice en el proceso de fabricación. No se han encontrado coincidencias con ninguna de las impurezas o compuestos típicamente presentes en SiC (Mg, Al, Fe, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeO, MgO, ZrO<sub>2</sub>, BN, C, Be, P, TiO, Ga), agentes de ayuda a la sinterización (Y) ni metales como Pt, Au o Cu que se utilizan para los contactos eléctricos.



**Figura 6.54** Diagrama de difracción de RB-SiC antes y después de irradiación y superposición de difractogramas correspondientes a SiO<sub>2</sub> trigonal (cuarzo) y tetragonal (cristobalita), y Al<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>.

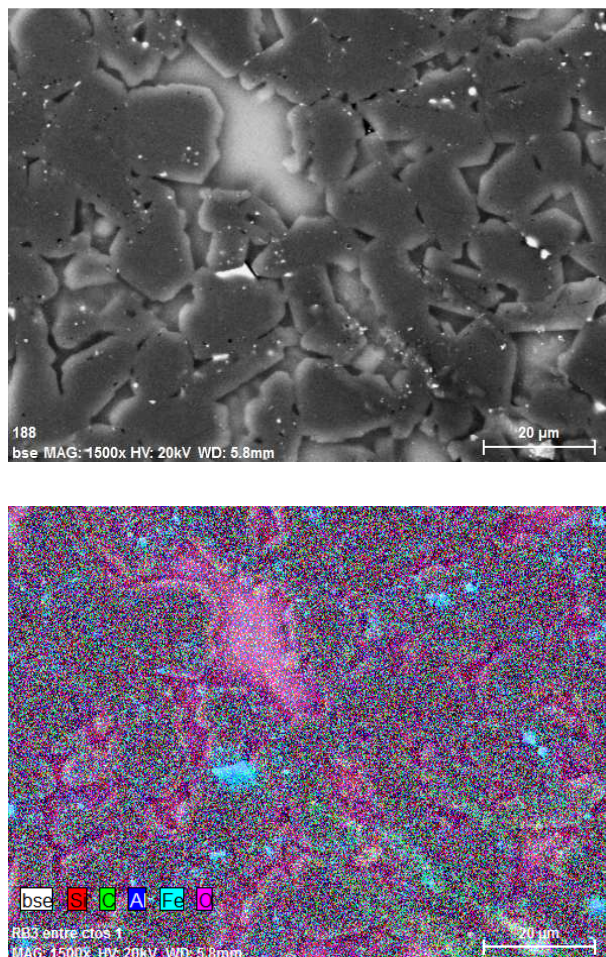
Algunos de estos elementos sí se han detectado por medio de análisis químicos. El porcentaje en peso que refleja la tabla 6.XI corresponde a un análisis global de una amplia región en la superficie de la muestra ( $\sim 120 \times 180 \mu\text{m}^2$ ).

**Tabla 6.XI** Análisis químicos (SEM-EDX). RB-SiC antes y después de irradiación.

	Antes de irradiación	Wt %		3σ
		3σ	Después de irradiación	
<b>C</b>	25.03	7.88	25.23	12.5
<b>Si</b>	73.31	7.65	73.04	8.00
<b>O</b>	0.54	0.41	0.68	0.76
<b>Fe</b>	0.39	0.11	0.35	0.14
<b>Sn</b>	0.25	0.10	0.35	0.14
<b>Al</b>	0.30	0.11	0.30	0.13

Las imágenes SEM muestran una notable falta de homogeneidad en la morfología, antes y después de la irradiación. En la imagen que se muestra a continuación (fig. 6.55a), se distinguen tres zonas con diferente composición. Las zonas más oscuras corresponden a

la fase principal, 6H-SiC, con algunas trazas de elementos metálicos. A su alrededor, en el borde de grano, coexisten áreas (en gris) que se componen prácticamente de Si (fase de Si cristalino detectada por XRD). Las regiones más brillantes están formadas principalmente por precipitados metálicos (Si, Fe, Al). Se adjunta (fig. 55b) el mapa de distribución de elementos correspondiente.

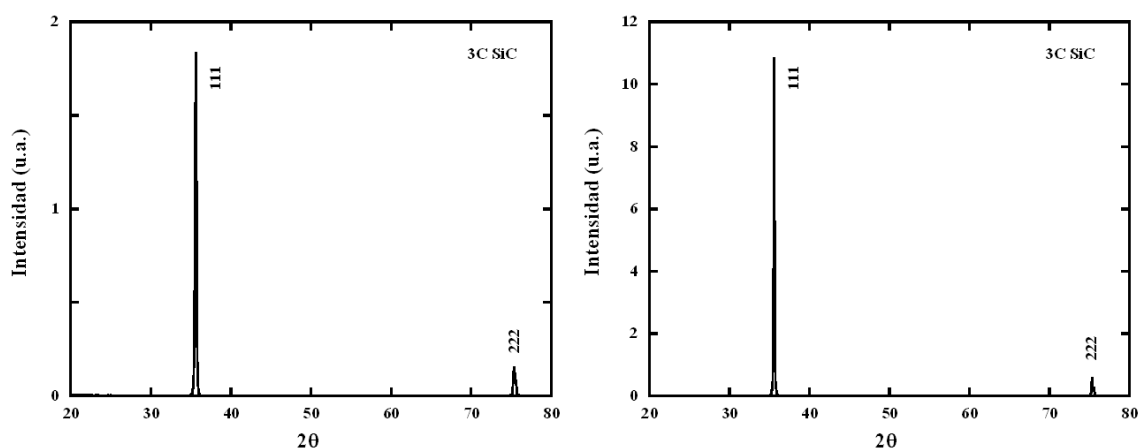


**Figura 6.55** Micrografía SEM (a) y mapa de distribución (b) RB-SiC

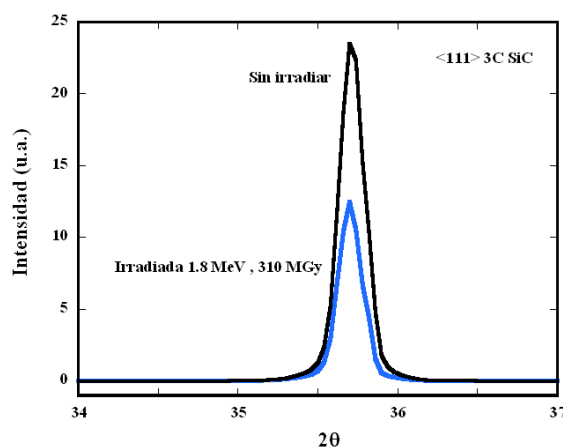
### 6.5.3 CVD-SiC

El CVD-SiC tiene una estructura prácticamente 100% cúbica, con únicamente dos picos (direcciones equivalentes) en el difractograma que indican una orientación preferencial en la dirección  $\langle 111 \rangle$ . Se han obtenido resultados contradictorios en diversos análisis realizados después de irradiación, aumentando en algunos casos la intensidad de los picos,

en irradiaciones realizadas a 450 °C y 7 kGy/s (fig. 6.56), y disminuyendo en el caso de menor tasa de dosis y temperatura (fig. 6.57).



**Figura 6.56** Diagrama de difracción de CVD-SiC antes (a) y después de irradiación con electrones de 1.8 MeV, a 7kGy/s, 420 MGy, 450 °C (b).



**Figura 6.57** Diagrama de difracción de CVD-SiC antes y después de irradiación con electrones de 1.8 MeV hasta 310 MGy, entre 75 y 5.4kGy/s (20-140 °C)

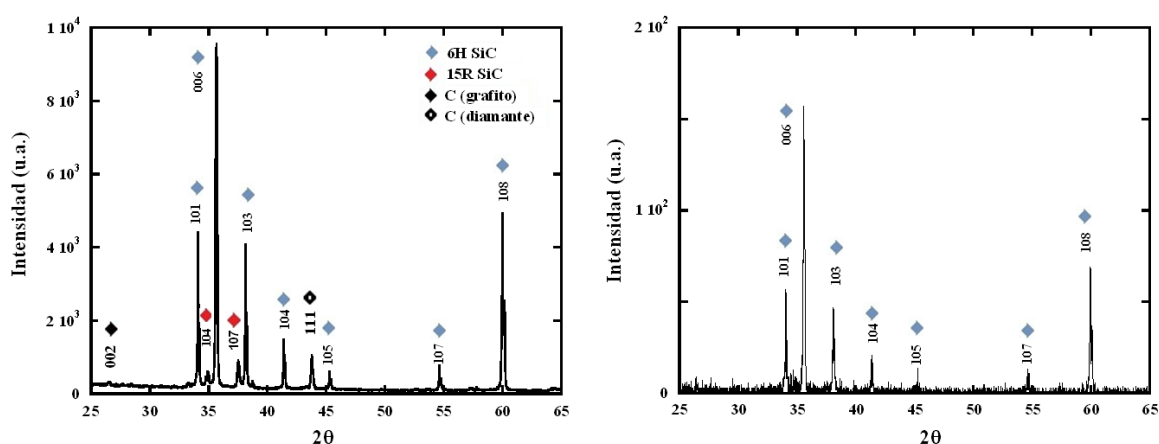
No obstante, confirmar este hecho requiere un mayor número de experimentos. Por otro lado, ni los resultados obtenidos con el microscopio de transmisión (no mostrados) ni los análisis químicos proporcionan indicios de cambio en el material por irradiación. Con una pureza del 99.9995 %, el contenido en impurezas está por debajo del límite de detección del equipo de EDX. No se observa ninguna alteración de la estequiometría después de irradiación (tabla 6.XII).

**Tabla 6.XII** Análisis químicos (SEM-EDX). CVD-SiC antes y después de irradiación.

	Wt %	
	Antes de irradiación	Después de irradiación
C	26.4 ( $\pm 4.6$ )	25.9 ( $\pm 4.5$ )
Si	73.6 ( $\pm 2.6$ )	75 ( $\pm 2.8$ )

### 6.5.4 HP-SiC

En el patrón de difracción de rayos X de HP-SiC (L1) antes de irradiar (fig. 6.58a) se observan las líneas de la fase hexagonal 6H y en superposición, de menor intensidad, líneas de la fase romboédrica 15R. Se indican también los picos identificados como carbono en forma de grafito y diamante. Tras irradiación con electrones de 1.8 MeV a 450 °C y a una dosis de 420 MGy (fig. 6.58b), se obtiene únicamente el patrón correspondiente a la fase hexagonal con una intensidad dos órdenes de magnitud menor.



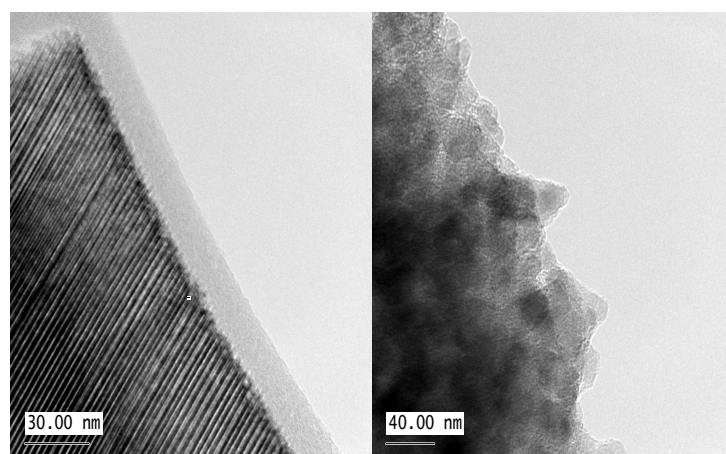
**Figura 6.58** Diagrama de difracción de HP-SiC antes (a) y después de irradiación con electrones de 1.8 MeV a 450 °C, 420 MGy (b)

La intensidad de las líneas de difracción, definida por el área integral, depende del número atómico (a mayor  $Z$ , mayor es el factor de *scattering*, y mayor la intensidad), y de la proporción de cada fase presente en la muestra. La menor intensidad de las líneas correspondientes a 6H-SiC debe por tanto implicar una disminución de dicha fase. No



hay indicación de transformación en otra estructura, por lo que se produce una pérdida de cristalinidad en la muestra. Normalmente la amorfización de la red cristalina da lugar no solo a una disminución en la altura de los picos, sino también a su ensanchamiento debido a la progresiva deformación de la estructura. La anchura de los picos depende del tamaño de los cristales y de la presencia de defectos tales como vacantes, impurezas sustitucionales, dislocaciones, *stacking faults*, fronteras de grano, y la tensión y el desorden propios del proceso. El hecho de que el FWHM se mantenga mientras la altura se ha reducido considerablemente parece indicar que en este punto no hay una estructura distorsionada sino que coexisten zonas completamente amorfizadas junto a otras que permanecen sin alterar, es decir, una amorfización no homogénea.

El microscopio de transmisión muestra de forma inequívoca el cambio de estructura sufrido por HP-SiC. En la imagen de la izquierda (fig. 6.59a), tomada en una muestra en estado de recepción, se observa la secuencia ordenada del SiC con diferentes politipos (6H, 2H, etc.) y maclas a nivel de celda unidad, rodeado por una fase de Si amorfo de unos 20 nm. En la imagen de la derecha (fig. 6.59b) se ha producido la amorfización de los granos originales de SiC, y pérdida parcial del Si amorfo que recubre los granos originales. Dentro de los granos primarios se produce una subnucleación de granos de tamaño menor de estructura cristalina y amorfa.

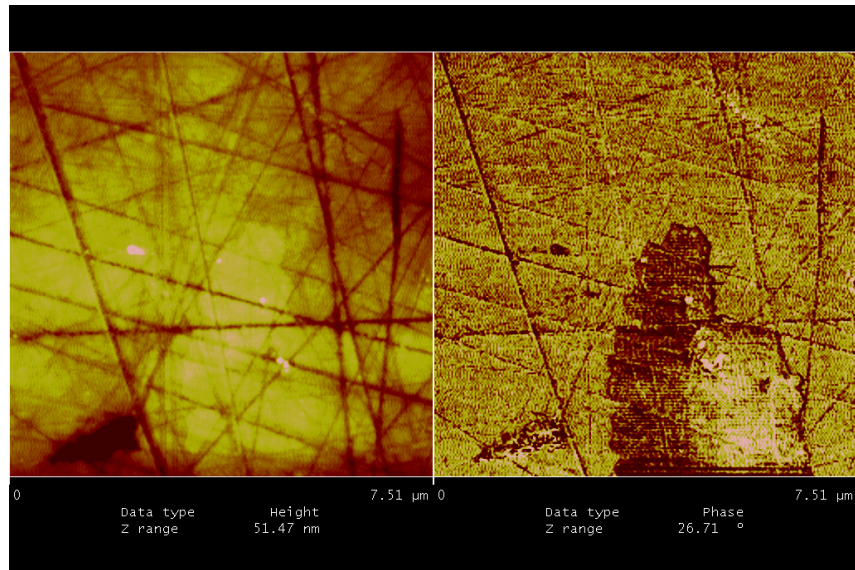


**Figura 6.59** Imágenes TEM de alta resolución de HP LI antes (a) y después de irradiación a 450 °C, 420 MGy (b).



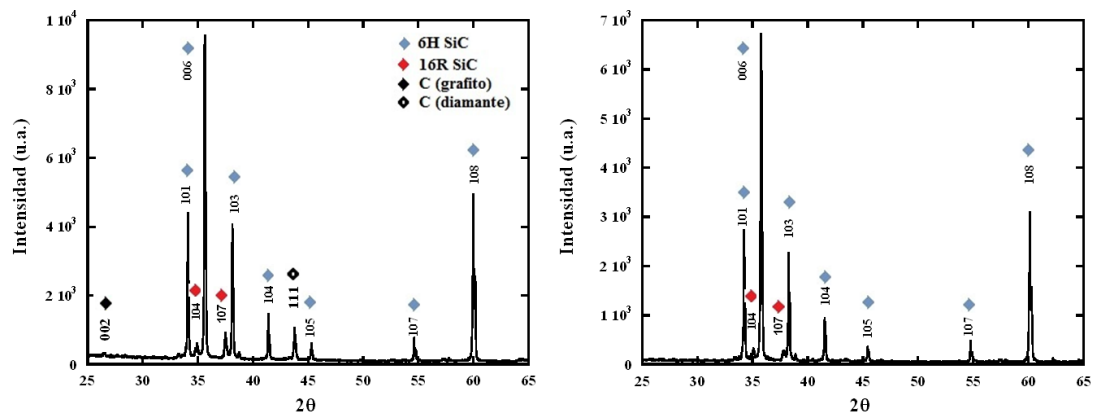
La amorfización en carburo de silicio ha sido investigada por muchos autores, ya que conlleva cambios en las propiedades mecánicas del material cruciales especialmente para su desarrollo como componente estructural. Se han detectado reducciones de entre 20 % - 60 % y 25 % - 40 % en la dureza y el módulo elástico respectivamente como consecuencia de la amorfización [80-81] que resultan inaceptables en cerámicas estructurales y pueden poner en peligro la estabilidad de los canales de inserción FCI. Numerosos estudios muestran la amorfización del SiC por efecto de la radiación en experimentos realizados con iones y neutrones rápidos [80], siendo especialmente grave a bajas temperaturas, por debajo de los 100 °C. De hecho la temperatura es un factor decisivo, habiéndose incluso establecido temperaturas máximas en función de las condiciones de irradiación a partir de la cual no se produce amorfización [81]. Los resultados sobre amorfización obtenidos a partir de irradiación con electrones son muy escasos. Aunque se ha demostrado la amorfización de algunos tipos de SiC a temperaturas del orden del nitrógeno líquido, no hay evidencia clara de que tenga lugar a mayor temperatura [82].

El cambio de estructura de cristalino a amorfo va a menudo acompañado de cambios importantes en el volumen (*swelling*). En SiC, dependiendo de las condiciones de irradiación, se han detectado expansiones volumétricas de hasta el  $\sim 15\%$  [82-83]. En nuestro caso, se ha empleado un perfilómetro para detectar un posible cambio dimensional que no ha proporcionado ningún resultado relevante. Sin embargo, la exploración de la superficie del material irradiado mediante un microscopio de fuerzas atómicas (AFM), muestra algunas zonas de mayor relieve. En la figura 6.60a, las zonas más brillantes ( $< 0.5\ \mu\text{m}$ ) corresponden a una mayor elevación, de unos 15 nm respecto al resto de la superficie y de una rugosidad aproximadamente 40% mayor. En 6.60b la imagen tomada mediante el modo '*Phase lag image*' y que es utilizada en la detección de variaciones en las propiedades de la superficie como el módulo elástico, dureza o composición, se encuentran zonas con un módulo elástico diferente asociadas a las zonas de mayor altura pero de mayor tamaño, lo que puede ser indicativo de una modificación previa al cambio de fase. Las regiones afectadas se encuentran dispersas en la muestra por lo que, en caso de corresponder con una amorfización, ésta debe ser local tal y como se apuntaba en la discusión de los resultados de XRD.



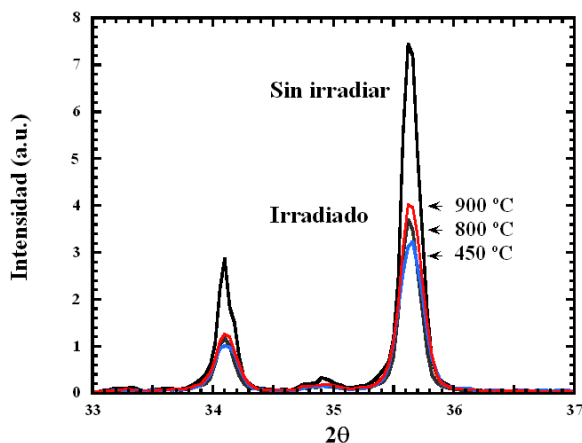
**Figura 6.60** Imágenes AFM de HP-SiC irradiado

Los patrones de difracción iniciales de cada uno de los dos lotes de HP-SiC se comparan en la figura 6.61. La intensidad de las líneas no es comparable, puesto que se utilizaron diferentes equipos. La diferencia más significativa entre ambos es la inexistencia de C en forma cristalina (grafito y/o diamante) en el segundo caso, y la menor cantidad relativa de fase romboédrica, que pone de manifiesto la dificultad de la técnica *'hot pressing'* en el control del politipo [84]. La diferente conductividad eléctrica del diamante ( $10^{-18}$  S/m), grafito ( $10^5$  S/m), carbono amorfo ( $\sim 2 \cdot 10^4$  S/m) y la existencia de otras fases de SiC con *bandgap* distinto  $E_g$  (15 R)= 2.99eV,  $E_g$  (6H)=3 eV pueden ser los responsables de la diferente conductividad eléctrica en volumen iniciales (sección 6.3.2).



**Figura 6.61** Diagrama de difracción de rayos X obtenido en muestras no irradiadas de HP-SiC Lote 1 (a) y Lote 2 (b)

En HP-SiC L2, además de los análisis realizados después de irradiación a 450 °C, se han obtenido diagramas de difracción de rayos X de las muestras irradiadas a mayor temperatura. En la figura 6.62 se comparan los resultados obtenidos a 450, 800 y 900 °C:



**Figura 6.62** Principales picos de difracción de HP-SiC L2 irradiado a distintas temperaturas

Aunque se observa una disminución de las líneas de difracción en todos los casos, no es de ningún modo tan importante como la reducción que tiene lugar en la primera de las muestras analizadas (Lote 1, campo eléctrico aplicado, irradiada a 450 °C).

De los análisis realizados en cada uno de los tres materiales antes y después de irradiar con electrones a 450 °C hasta 420 MGy, solamente en el caso de HP-SiC se puede confirmar una modificación estructural inducida por radiación.

Mediante análisis químicos se identifica en HP-SiC la presencia, además de Si y C, de aluminio en  $\sim 0.6$  % wt., probablemente por la adición de alúmina como agente de ayuda a la sinterización (tabla 6.XIII).

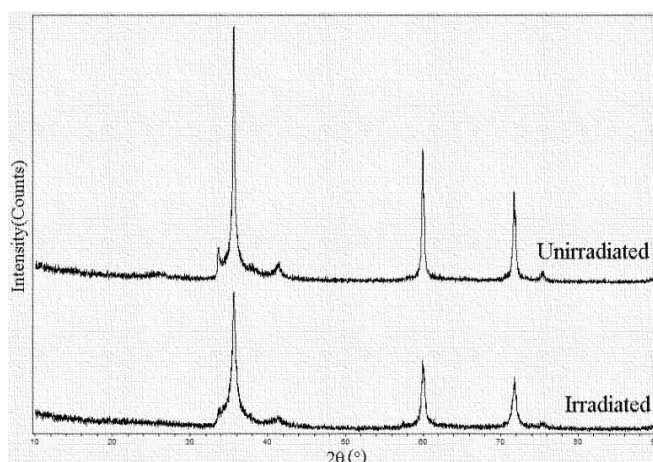
**Tabla 6.XIII** Análisis químicos (SEM-EDX). HP-SiC antes y después de irradiación.

	Wt %	
	Antes de irradiación	Después de irradiación
C	17.0 ( $\pm 3.6$ )	21.5 ( $\pm 5.6$ )
Si	65.8 ( $\pm 2.5$ )	77.5 ( $\pm 2.4$ )
O	16.5 ( $\pm 4.1$ )	---
Al	0.6 ( $\pm 0.2$ )	0.9 ( $\pm 0.7$ )

La cantidad de oxígeno es elevada ( $\sim 16$  % wt.), y podría encontrarse también combinado con Si, que se encuentra en exceso, en forma de  $\text{SiO}_2$  amorfo (no se detecta con difracción de Rayos X). Después de irradiación, el contenido en oxígeno se reduce por completo.

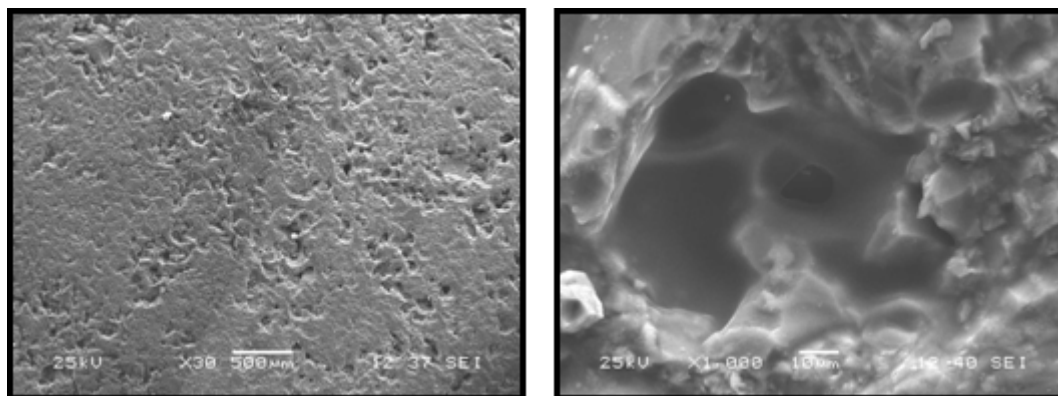
Sin embargo, también se ha detectado esta pérdida local de cristalinidad en algunas de las muestras que forman parte de los compuestos SiC/SiC examinados en la sección 6.4.5 e irradiados con una dosis muy baja ( $< 20$  MGy).

En el laboratorio donde se desarrollan dichos compuestos se está llevando a cabo su caracterización antes y después de irradiación. Hasta la fecha se han realizado análisis XRD y SEM-EDX de algunas de las matrices (M1-M4). En la figura 6.63, los análisis de difracción de rayos X de M1 muestran una disminución en la altura de los picos y un ligero ensanchamiento de los mismos, característico de una transición cristalino-amorfo.



**Figura 6.63** Diagrama de difracción de matriz derivada de PCS 1800 °C (M1), antes y después de irradiación.

Las imágenes obtenidas con el microscopio electrónico (SEM) muestran la formación de grietas en la superficie del material y la aparición de zonas amorfas (fig. 6.64) como consecuencia de la irradiación.



**Figura 6.64** Morfología de matriz derivada de PCS 1800 °C (M1), antes y después de irradiación.

En comparación con el material no irradiado la composición química de M1, analizada por medio de EDS, es más rica en C mientras que en las zonas amorfas el contenido en carbono es hasta del 90 % (tabla 6.XIV). Esto no se debe interpretar como una pérdida de Si, ya que los análisis posirradiación no son representativos del estado general de la muestra, sino que dependen de la zona seleccionada. El desequilibrio podría estar relacionado con la ruptura de enlaces como consecuencia de la irradiación (disociación por radiólisis), y segregación de las especies. Un desplazamiento preferencial para el C es poco probable, ya que aunque no se conoce con exactitud las energías de desplazamiento de Si y C en SiC (se dan valores experimentales para  $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$  3C-SiC de  $\sim 22$  eV para C pero tan alejados como y 18-75 eV en Si en 3C-SiC [85-86]), la energía de los electrones utilizados es suficientemente alta para superar el umbral de ambos ampliamente. Es posible que el cambio de fase esté asociado con zonas previamente con mayor contenido en C, teniendo en cuenta que el compuesto en origen contiene cierta cantidad de este elemento en exceso. De hecho, un tipo similar de amorfización es el que se observa para HP-SiC, en especial para HP-SiC L1, en el que se detecta mayor cantidad de C libre.

**Tabla 6.XIV** Composición química (EDS) en matriz derivada de PCS 1800 °C (M1), antes y después de irradiación.

	At %		
	Antes de irradiación	Después de irradiación	Fase amorfa
C	52.39	60.50	90.34
Si	47.61	39.50	09.66

La amorfización en SiC es actualmente una cuestión tecnológica de gran interés en fusión. Además de posibles alteraciones en general de características físicas como consecuencia de un cambio de fase, el *swelling* y el deterioro de las propiedades mecánicas que se presentan junto con la amorfización han de tenerse en cuenta en un posible uso del SiC como material estructural.

Dentro de la industria microelectrónica, la posible modificación de la red cristalina en los procesos de dopado por medio de implantación iónica ha motivado la realización de numerosos trabajos que demuestran la amorfización del SiC durante irradiación con iones en un rango de temperaturas entre los 77 K y temperatura ambiente, existiendo un umbral de dosis que se sitúa entre los 0.1-0.5 dpa [81]. Sin embargo, son muy escasos los trabajos en los que se estudia la amorfización del SiC bajo irradiación con neutrones o electrones, especialmente de alta energía y a temperatura ambiente o superior [83,87].

Aunque la mayoría de las muestras en este trabajo han sido irradiadas hasta 420 MGy, se han detectado cambios microestructurales de muestras irradiadas a baja dosis  $< 20$  MGy ( $< 1 \cdot 10^{-5}$  dpa), muy por debajo de la dosis umbral fijada para irradiación con iones [88-89] y por encima de la temperatura considerada crítica para amorfización que por ejemplo Inui et al. fijan en 290 K - 340 K en  $\alpha$ -SiC y  $\beta$ -SiC respectivamente durante irradiación con electrones de 2 MeV, y a partir de la cual no se produce amorfización [90].

La temperatura es un parámetro crucial en la dosis umbral para la amorfización del SiC, siendo que los cambios más significativos tienen lugar a temperaturas bajas [91], debido a procesos de recombinación vacante-intersticial y posibles fenómenos de recristalización. Además de dosis y temperatura, y a la luz de los resultados obtenidos es evidente que otros factores son determinantes para que tengan lugar procesos de amorfización, ya que se obtienen diferentes resultados en muestras similares irradiadas en las mismas condiciones de dosis, tasa de dosis y temperatura.

El tipo de defectos introducidos mediante irradiación con electrones puede aportar información básica para la interpretación de los mecanismos que intervienen en la amorfización del SiC. La limitada tasa de desplazamiento estimada en las irradiaciones que se realizan para esta tesis es de ( $\sim 10^{-9}$  dpa/s), lo que equivale en unas horas de irradiación a una concentración de pares vacante-intersticial  $\sim 20$  ppm. En materiales con

una pureza del 99% debe ser insuficiente para producir tensiones internas que desencadenen un cambio de estructura en comparación con las alteraciones producidas por las impurezas inicialmente presentes.

El hecho de que la amorfización en las mismas condiciones no es general sino que se da en determinadas muestras, con exceso de C libre, sugiere que el desorden previo a la amorfización se inicia en zonas con un desequilibrio en la estequiometría asociado a este elemento. La amorfización de grafito, por ejemplo, se ha identificado junto con importante *swelling* que podría producir un aumento de tensión interna e inducir desorden en la estructura de SiC en la que está embebido [83].

En muestras en las que no existe un desequilibrio en la relación Si-C, como el caso de CVD-SiC, no es clara la amorfización a las dosis alcanzadas, aunque sí indicación de cambios estructurales en función de la temperatura de irradiación, con un aumento /disminución de la cristalinidad. En RB-SiC, con un porcentaje de impurezas  $\sim 1\%$  semejante a HP, pero con Si libre no se aprecia ningún cambio morfológico.

En general se sostiene que la acumulación de defectos puntuales producidos por desplazamiento sea el origen del cambio de estructura. Sin embargo, se debe tener en cuenta la acción de la radiación puramente ionizante o en irradiaciones por encima de las temperaturas establecidas como críticas debido a fases indeseadas producidas en la manufactura. Esto es especialmente importante en el desarrollo de compuestos reforzados, en los que normalmente la proporción C/Si es  $> 1$  [92] y para los que no se tienen datos sobre una posible amorfización durante irradiación.



## 6.6 Discusión

El estudio realizado de los efectos de la radiación en carburo de silicio se ha orientado a las propiedades eléctricas, y en particular a la conductividad eléctrica en volumen, para las muestras HP, RB y CVD. Como apoyo a la investigación, se ha realizado además un extenso estudio de la luminiscencia inducida por radiación, y se han analizado posibles cambios microestructurales en cada una de las muestras.

En mayor o menor medida, en las tres muestras examinadas se producen cambios como consecuencia de la creación y modificación de defectos producto de la radiación. Es general la disminución de la intensidad de la radioluminiscencia, mientras que la evolución de la conductividad tiene un comportamiento en principio muy diferente en cada caso.

Mientras que la irradiación con electrones en diferentes condiciones incorpora en los materiales defectos puntuales por desplazamiento por colisión directa, puede modificar defectos existentes de diversas formas por medio de excitación e ionización.

La creación de pares vacante-intersticial actúa en el semiconductor de la misma manera que el dopado, introduciendo nuevos niveles en la estructura de bandas que modifican sus propiedades eléctricas. Dependiendo del tipo de vacante, de su estado de carga, y la posibilidad de efectos de compensación de otros defectos, puede consistir en aumento o disminución de la conductividad. Por otro lado, las vacantes constituyen centros de absorción óptica que van a dar lugar a una disminución de la eficiencia luminiscente por autoabsorción.

La acumulación de este tipo de defectos puntuales puede dar lugar a una distorsión de la estructura cristalina. En general, en un material más cristalino, las bandas de conducción y valencia están bien definidas, y el tiempo de vida de los portadores de carga (electrones y huecos) es mayor, contribuyendo más a la conductividad. Por el contrario, en un material amorfo se favorece la recombinación de pares  $e^-/h^+$ . La modificación en la red puede asimismo alterar la eficiencia en la emisión luminiscente.

La excitación/ionización puede producir, además de desplazamiento a través de mecanismos de transferencia de energía, alteraciones en la configuración electrónica de los defectos ya presentes en el material. Los defectos tanto intrínsecos como extrínsecos



(impurezas) pueden tener diferentes estados de carga dependiendo de la ocupación de sus estados localizados. Una perturbación externa (radiación) puede cambiar su configuración electrónica. Por ejemplo un cambio tipo  $X^{n+} \rightarrow X^{(n\pm 1)+} \pm e^-$  disminuye la concentración de defectos en el primer estado a favor del segundo, afectando a las propiedades eléctricas y a la emisión luminiscente.

Además, se pueden producir como consecuencia de la radiación la segregación y/o la agregación de impurezas, pudiendo afectar a la conductividad y llegando a ser importante en la agregación a mayor escala, en función del origen metálico o no de las impurezas de que se trate.

En SiC, los defectos más comunes son impurezas tales como N, Al, B, y Ga, además de vacantes, intersticiales (intrínsecos y extrínsecos), *antisites* (intercambio de posiciones de los átomos Si y C en la red), *stacking faults* (zonas con error en secuencia de apilamiento) y otros defectos extendidos.

En general, no se van a considerar *antisites* en el análisis de los cambios observados en luminiscencia o conductividad puesto que no son eléctrica ni ópticamente activos [93]. Mientras que para RB y HP se valorarán principalmente cambios en niveles introducidos por impurezas, debido a que la creación de pares vacante-intersticial es pequeña en comparación con el contenido de hasta 1% de impurezas, en CVD se tendrá en cuenta la creación de vacantes por desplazamiento.

Los defectos puntuales contribuyen a la conductividad eléctrica de manera que pueden actuar como fuentes de portadores libres (niveles aceptores o dadores), como trampas de electrones o huecos, centros de recombinación y centros de *scattering*. Mediante el análisis de la conductividad en función de la temperatura (6.3.2) se determinan niveles poco profundos introducidos por los defectos cuya aportación es dominante, y se obtiene información sobre su concentración. En HP y CVD, en los que ha sido posible el estudio, se han encontrado tres niveles con energías de activación de 0.1 eV, 0.25 eV y 0.4 eV.

En SiC los átomos de Si pueden ser reemplazados por iones como  $Al^{3+}$ ,  $B^{3+}$ ,  $Ga^{3+}$ ,  $Na^{+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ , mientras que el N puede sustituir al C como impurezas

substitucionales típicas cuyos niveles de energía en los politipos más comunes se encuentran en la literatura. Debido a la existencia de posiciones no equivalentes en la red 6H SiC, posición hexagonal (h) o cúbica (c), la misma impureza puede introducir distintos niveles de energía. La presencia de las fases adicionales (4H y 15R) junto con la distorsión de estos niveles, dificulta su identificación, además de la posibilidad de que se encuentren en otras configuraciones, como intersticiales, o formando complejos con otros defectos.

Las energías de ionización de impurezas más comunes se han determinado generalmente por medio de técnicas basadas en luminiscencia, obteniéndose valores que coinciden con los observados para HP y CVD-SiC (Tabla 6.XV).

**Tabla 6.XV** Energías de activación de las impurezas más comunes en SiC

	3C SiC	6H SiC
<b>N</b>	0.06-0.1 eV [94]	0.08 eV (h)
		0.10 eV (c) [95,96]
		0.125 eV (c)
<b>Al</b>	0.25 eV [97]	0.249 eV (c) [97]
		0.239 eV (h)
<b>B</b>	0.735 eV [98]	0.39 eV [99]
		0.28-0.38 eV [100]
<b>Ga</b>	0.344 eV [98]	0.317 eV (h) [97]
		0.333 eV (c)

Tanto en CVD como HP se puede relacionar la primera componente, de menor energía de activación, con N, impureza que aunque es difícil de detectar mediante las técnicas utilizadas (mediante EDX los elementos con ligeros son más difíciles de detectar debido a que a menor Z se va haciendo más probable la emisión de electrones Auger que Rayos X característicos), se encuentra típicamente presente en SiC. El defecto ‘tipo 2’, con energía de ionización  $\sim 0.4$  eV, que en HP-SiC se podría asociar con B, no encuentra en CVD-SiC correspondencia en la literatura con ninguna de las impurezas más comunes.

Según la información bibliográfica disponible en cuanto a la emisión luminiscente en SiC, que se resume en la tabla 6.VIII, se puede relacionar la emisión común en todas las muestras en torno a  $\sim 2$  eV precisamente con esta impureza.

En  $\sim 2.2$  eV la emisión se ha asociado bien con B o recombinaciones de pares donador-aceptor B-N en 6H SiC. Probablemente el mismo tipo de transiciones en zonas de simetría distorsionada (por ejemplo fase romboédrica que se detecta en HP-SiC y RB) son responsables de la emisión de ligeramente desplazada centrada en  $\sim 2.0$  eV, ya que emisión luminiscente a esta energía ha sido observada en SiC amorfo. Esta banda es la más susceptible a la radiación (los análisis XRD indican la destrucción de la fase 15R después de irradiación a 450 °C (fig. 6.58). Esta emisión es común en los cuatro tipos de muestras, y no es sorprendente la presencia de esta fase debido a la dificultad que entraña en carburo de silicio el control del politipo. Aunque los análisis de difracción no han identificado fases distintas de 6H o 3C en PVD y CVD-SiC respectivamente, no se puede descartar su existencia, ya que el pico principal coincide con los del sistema cúbico y hexagonal.

Es por tanto posible que N y B, los defectos identificados según sus energías de activación, sean asimismo responsables de las principales bandas de RL.

La pluralidad de resultados obtenidos en general, descritos a lo largo de los puntos 6.3-6.5 para cada una de las muestras, obliga a considerar cada uno de los materiales individualmente.

La mayoría de los experimentos se han realizado en HP-SiC, material cuya conductividad eléctrica ha mostrado ser más susceptible a la radiación. En éste se han encontrado además diferencias en la conductividad de muestras procedentes de distintos lotes obtenidos de la misma casa comercial, que también se manifiestan en los análisis de RL. La diferente conductividad inicial en muestras obtenidas mediante el mismo método de fabricación (en HP L2 es aproximadamente 50 veces menor que L1) se puede considerar a priori consecuencia de la presencia de un número variable del mismo tipo de defectos.

La presencia en mayor o menor medida de politipos distintos de 6H SiC y carbono libre, encontrado en L1 en forma de grafito y diamante (fig. 6.58) podrían claramente ser el

origen de la diferente conductividad eléctrica en volumen inicial. También la existencia de distinta cantidad de impurezas substitucionales, intersticiales o vacantes, así como su integración en las diferentes estructuras de este material heterogéneo puede causar dicha variación. En la discusión sobre el origen de las bandas de luminiscencia, se ha descartado anteriormente la procedencia de emisiones de grafito y silicio cristalino por su ausencia de emisión en las mismas condiciones de irradiación mientras que la ausencia de diamante en los análisis de difracción de L2 permite igualmente rechazar la posibilidad de esta contribución en HP-SiC.

El análisis de las energías de activación de los defectos involucrados en la conductividad eléctrica, independientemente del tipo de defecto que se trate, muestra dos componentes comunes para ambos tipos de muestra. Sin embargo, el factor pre-exponencial es aproximadamente dos órdenes de magnitud menor en L2, de acuerdo con la suposición de que la diferencia en conductividad se deba a la diferente cantidad de un mismo defecto.

La idéntica estructura y posición de bandas de RL en L1 y L2 denota la implicación de un mismo tipo de defectos en un mismo entorno o fase cristalina. De acuerdo con la observación acerca del *skin depth* de la sección 6.4.3, HP L2 con una resistividad 50 veces mayor, tendría un  $\delta \times \sqrt{50} \sim 7$  veces mayor, es decir una intensidad luminiscente que se puede detectar es aproximadamente  $I_{L2} = 7 \times I_{L1}$ , que no corresponde con el valor de aproximadamente  $\times 3$  que se obtiene (figura 6.41).

Este desajuste se puede explicar por la presencia de diferente cantidad de impurezas en cada caso. La intensidad luminosa recibida depende de la absorción, pero también de la eficiencia luminiscente (proporción canales radiativos/ no radiativos) y de la cantidad de centros emisores. En L1 se supone una mayor cantidad de impurezas (más emisión, aunque un número muy alto puede producir *quenching*), y por el contrario el *skin depth* es menor (mayor autoabsorción). El aumento de resistividad de las muestras con dosis no se corresponde con un aumento de luminiscencia, por lo que se debe suponer la actuación adicional de mecanismos de extinción óptica

En cualquier caso, dado que no se han realizado los dos tipos de medidas (RL y conductividad) en cada una de las muestras, y teniendo en cuenta los diferentes valores de

conductividad encontrados dentro de las muestras L2, es posible que los ejemplos mostrados no sean representativos de todos los tipos de muestra.

En primer lugar, es razonable tratar de relacionar los cambios en conductividad y luminiscencia con la modificación en la microestructura de algunas de las muestras de HP-SiC, cuya característica principal es la pérdida de cristalinidad observada por medio de Difracción de Rayos X y TEM. Sin embargo, mientras que la evolución de la RL y la conductividad con dosis es muy similar en L1 y L2, la evolución de la microestructura es mucho más acusada en L1, en particular en una de las muestras, irradiada a 450 °C. Además, la amorfización se ha observado de forma muy localizada, por lo que no es obvio establecer una relación directa entre la disminución de los picos de difracción y la conductividad sino que más bien se puede interpretar que la radiación introduce cambios en defectos puntuales asociados tanto a RL como conductividad, y que en determinadas circunstancias estos cambios pueden ser suficientemente severos como para producir un daño más extenso.

Como se ha justificado anteriormente, se valorará principalmente la modificación de defectos relacionados con impurezas. Una vez descartados cambios en el entorno, la influencia de la radiación en éstas debe radicar en un cambio en su de su configuración electrónica, o en su distribución (segregación/agregación de impurezas).

Se ha hablado de la posibilidad de una segregación de impurezas hacia zonas superficiales y probable acumulación en puntos relacionados con desorden en la red, como interpretación a la diferente respuesta a la radiación de la conductividad en superficie y en volumen. A partir de datos publicados de trabajos realizados en 6H SiC, N y B se han identificado como las impurezas más eléctricamente activas, en tanto que se han asociado las bandas de luminiscencia de HP-SiC con N, por lo que se prestará especial atención a esta última.

Los análisis de EDX realizados antes y después de irradiación muestran la total pérdida del contenido inicial de oxígeno en las muestras. Aunque no es posible detectar estos cambios en N por este medio, es admisible que sigan una misma pauta.

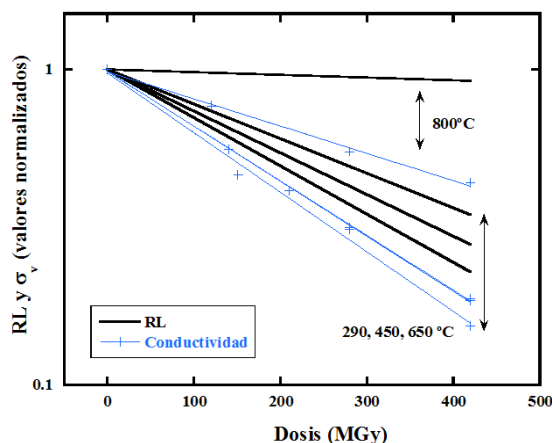
La mayoría de los estudios sitúan el N como sustitucional en la subred del carbono, con un mecanismo de difusión por tanto por medio de vacantes de la red. Sin embargo, su pequeño tamaño permite pensar que pueda ocupar fácilmente posiciones intersticiales, o ligado a otros defectos (por ejemplo el par ‘vacante-N’, bien conocido para el diamante), con una energía de activación para difusión menor, mucho más favorable a temperaturas moderadas. La difusión de especies a través del material depende del gradiente de concentración, y de la temperatura. Sin embargo, en condiciones de radiación se han descrito situaciones en las que se acentúa este proceso, mediante el mecanismo denominado RED (*Radiation Enhanced Diffusion*), que en general se explica como consecuencia de la interacción del soluto con los defectos introducidos por radiación. Se observa también frecuentemente en materiales cerámicos un aumento de la desorción como consecuencia de la radiación. La radiación ionizante puede imprimir energía suficiente para superar la barrera para desorción, pero la introducción de defectos adicionales que pueden actuar como trampas puede ocasionar el efecto contrario. También se puede producir una redistribución de impurezas, e incluso la estabilización del soluto debido a un aumento de su reactividad [101-102].

Debido al aumento de difusión inducido por radiación, y a la creación de defectos, mayor número de impurezas pueden quedar atrapadas en éstos, actuando como centros de nucleación para la formación de burbujas. Las burbujas podrían ser el origen del incipiente *swelling* y amorfización identificada, asociados con un alto contenido en C, lo que sugiere que una gran proporción del contenido en N de la muestra se encuentra ligado a este elemento, bien como sustitucional o formando algún tipo de complejo.

De una u otra forma, una redistribución o eliminación de las impurezas que intervienen en la conductividad y la emisión de luminiscencia supone cambios que dan respuesta a la disminución del factor pre-exponencial en la expresión para la conductividad en función de la temperatura, proporcional al número de defectos de este tipo, y a la disminución de la intensidad de la RL.

La evolución tanto de las bandas de RL como de la conductividad en función de la temperatura de irradiación, además de mostrar una correlación entre ambas, aporta información muy significativa acerca del tipo de cambios que se producen en el material.

En la figura 6.65 se relacionan los cambios en conductividad eléctrica en volumen e intensidad de las bandas de RL de HP (se incluyen normalizados Lote 1 y Lote 2) con dosis de irradiación a temperatura ambiente, en irradiaciones realizadas a 450 °C.



**Figura 6.65** Evolución con dosis de la RL y la conductividad en HP-SiC

Como se ha discutido anteriormente, existen tanto en el caso de la RL como en la conductividad dos rangos de temperaturas diferenciados, siendo a temperaturas altas considerablemente menor el efecto de la radiación.

A mayor temperatura, aumenta la movilidad de las especies, por lo que se esperaría una mayor pérdida de N, y por tanto un descenso más rápido de conductividad y luminiscencia, en contra de lo observado. Sin embargo, la formación de burbujas o *voids* (agregados de vacantes), así como agregados o precipitados (coloides) tiene una dependencia con la temperatura más compleja. En general, existe un rango de temperaturas especialmente favorable para el desarrollo de este tipo de procesos durante radiación, que se sitúa en torno a  $1/3$  de  $T_m$  ( $T_m$  temperatura de fusión) en metales y entre los  $0.2$  y  $0.4$  de  $T_m$  en materiales cerámicos [103]. En SiC, aunque no se dispone de suficiente información, los estudios de *swelling* indican una tendencia a menor porcentaje de hinchamiento a mayor temperatura, con un mínimo en torno a  $\sim 1100$  °C [16]. Esto sugiere que la formación de agregados, por encima de la desorción de N, sea la causa principal de la modificación que sufre este tipo de material, tanto en su conductividad

como en su luminiscencia, y llegando a ser en determinados casos origen de hinchamiento y amorfización.

En RB-SiC, y debido a la dificultad en las medidas de conductividad con temperatura, no se han realizado análisis de energías de activación. La única banda de luminiscencia, centrada en 1.96 eV y común con el resto de los materiales, disminuye su intensidad con dosis, sin que pueda relacionarse con ningún cambio de tipo estructural, ya que no se percibe ningún cambio en los diagramas de difracción, e incluso la fase romboédrica no desaparece con irradiación, a diferencia de HP-SiC.

Por analogía con HP-SiC, y como se ha apuntado en la sección de conductividad, la radiación podría afectar de la misma forma a RB-SiC, aunque en menor grado. La diferencia puede radicar en la estequiometría: mientras que HP-SiC tiene un exceso de C libre, asociado con la presencia de nitrógeno, y con la amorfización, RB-SiC contiene en cambio Si libre en estado cristalino, que si bien compromete las propiedades deseables en el material, como una baja conductividad eléctrica, introduce mayor estabilidad bajo irradiación.

El Carburo de Silicio fabricado por CVD, con un elevado nivel de pureza y estequiometría, presenta un comportamiento bastante diferente:

En éste, el defecto ‘tipo 1’, que por su energía de ionización se ha relacionado con N, es solo observable en calentamientos previos a la irradiación. Tras la primera fase de irradiación  $\geq 130$  MGy, se introduce una nueva componente defecto ‘tipo 2’ y aumenta la densidad de defectos tipo 3. El parámetro A asociado al defecto ‘tipo 1’ es muy pequeño, de acuerdo con una mínima cantidad de nitrógeno en este material de elevada pureza. Según datos de RL, las bandas asociadas a este elemento disminuyen con dosis pero en menor medida que en el caso de HP, es decir, estos centros tienen una mayor estabilidad.

El nitrógeno ocupa preferentemente posiciones cúbicas en SiC [104], por lo que su movilidad y por tanto eliminación, como se ha discutido en el caso del HP, puede ser menos efectiva en 3C SiC, donde todas las posiciones son de este tipo.

Mientras que en HP-SiC el N juega un papel importante en los cambios que se introducen tanto en la conductividad y la luminiscencia, donde su espectro podría corresponder



exclusivamente a esta impureza, en CVD su relevancia es menor. Por el contrario se ha demostrado, por comparación con resultados obtenidos a partir de bombardeo neutrónico en el mismo material, que los cambios producidos en la conductividad eléctrica en CVD-SiC podrían deberse exclusivamente a daño por desplazamiento.

El desplazamiento de un átomo de su posición original en la red da lugar a pares de Frenkel (vacante-intersticial). Las vacantes actúan al igual que impurezas como niveles dadores/aceptores, aumentando la concentración de portadores libres y por tanto la conductividad.

Dado que no se detectan nuevas bandas de luminiscencia con dosis de irradiación, se deduce que estos defectos no son ópticamente activos en la región de medida (200-900 nm). El sistema descrito en 6.4.1 para la medida de la luminiscencia inducida por haz de iones amplía el rango hasta los 1700 nm, aunque con una sensibilidad probablemente insuficiente para la detección de la reducida producción de vacantes. Por ejemplo, algunos estudios han identificado emisión de vacantes de Si en SiC en su estado fundamental en la región del infrarrojo cercano  $\sim 1.4$  eV (885 nm) [105, 106], en el límite de detección del sistema de medida de la radioluminiscencia.

Sin embargo, las vacantes podrían producir bandas de extinción óptica a energías superiores, que podrían estar relacionadas con la disminución de intensidad de la luminiscencia que se observa en una amplia región (1.5-2.5 eV). Posibles cambios estructurales (pérdida o aumento de la cristalinidad), que no han sido confirmados en los análisis de difracción de Rayos X o TEM también podrían ser los responsables de una disminución general de la RL.

En materiales de como RB y HP-SiC, las impurezas, y su interacción con la radiación determinan la conductividad eléctrica y su evolución con la irradiación. En ausencia de dopado específico, N y B, dos de las impurezas más comunes en SiC, parecen ser las más relevantes en cuanto a propiedades eléctricas y luminiscentes. La absorción en las muestras, totalmente opacas, hace que solamente se recoja luz de la parte más superficial, disminuyendo la eficiencia de detección, y probablemente impidiendo la observación de emisión procedente de otro tipo de defectos, menos numerosos o de menor importancia.

En CVD-SiC, los cambios introducidos por la radiación se deben principalmente a la creación de vacantes. El desplazamiento producido por colisión directa es suficiente para producir dichos cambios, por lo que no existen indicios de desplazamiento por radiólisis. La estabilización en la evolución de la conductividad con dosis a temperatura ambiente se alcanza en el equilibrio de creación de pares vacante-intersticial y su recombinación. Igualmente, se alcanza una saturación en la disminución de la luminiscencia, cuando se llega a un equilibrio en la creación y destrucción de centros de absorción. En estas muestras traslúcidas, aunque la cantidad de centros emisores sea menor (menor concentración de impurezas), es posible el registro la luz emitida en el volumen completo de la muestra, por lo que la intensidad del espectro es comparable a los de HP y RB, y es posible la detección de un mayor número de bandas de luminiscencia.

Los diferentes procesos involucrados en la modificación de las propiedades eléctricas en un material tan complejo son muy difíciles de identificar. Por ello es especialmente significativa la identificación de pautas comunes en la evolución de conductividad y luminiscencia en HP-SiC, material en el que se han realizado la mayor parte de los experimentos. En primer lugar, las diferencias en conductividad eléctrica observadas en los diferentes lotes de HP-SiC quedan igualmente reflejadas en la distinta intensidad de la RL, de igual manera que el comportamiento equivalente con dosis de irradiación en ambos tipos de muestras indica no solo la existencia de un mismo mecanismo de daño por radiación, sino una correspondencia entre RL y conductividad. De esta manera se pone de manifiesto la utilidad de la luminiscencia en el estudio de este tipo de materiales, tanto en caracterización básica como en investigación de daño por radiación.

## 6.7 Conclusiones

Debido a las atractivas propiedades del carburo de silicio durante años se han realizado numerosos estudios en este material, orientados principalmente a la industria electrónica o aeroespacial. El más reciente interés para aplicaciones en fusión, tanto en su forma monolítica como formando parte de compuestos reforzados, ha proporcionado tanto respuestas como nuevas cuestiones acerca de la conveniencia de su uso en este campo. A pesar del progreso conseguido e información recopilada acerca de la estabilidad bajo irradiación de propiedades de interés como la conductividad térmica, resistencia a la fractura o conductividad eléctrica, todavía no se ha alcanzado un conocimiento global acerca de los mecanismos de daño por radiación, fundamental para el diseño de materiales basados en SiC.

Los resultados presentados en esta memoria muestran una gran diferencia de comportamiento entre los distintos tipos de muestra utilizados. Es conocido que las propiedades del carburo de silicio varían en función del politipo. De hecho, uno de los mayores problemas que se encuentran en su fabricación es precisamente la producción de un determinado politipo, con la aparición de los denominados '*stacking faults*' o fallos en la secuencia de apilamiento, prácticamente imposibles de evitar con las técnicas actuales. En cualquier semiconductor, las impurezas y defectos determinan sus propiedades eléctricas. En el caso del SiC, a la variabilidad que introducen los diferentes politipos hay que añadir la encontrada para los distintos métodos de fabricación. Como se ha puesto de manifiesto en este trabajo, la falta de reproducibilidad es un hecho que incluso se ha observado dentro de materiales obtenidos mediante la misma técnica y de la misma casa comercial, lo que es posiblemente el origen de resultados aparentemente contradictorios de algunos autores. Sin embargo, puede asimismo considerarse una ventaja, en cuanto al gran potencial de adaptación de sus características que ofrece.

A pesar de estas dificultades, se pueden extraer una serie de importantes conclusiones:

La fabricación de compuestos SiC/SiC no parece suponer a priori un problema para ITER o DEMO desde el punto de vista de la conductividad eléctrica, según los resultados obtenidos en SiC monolítico. De la comparación de la figura 6.15 en medidas tomadas a baja temperatura se desprende que RB y CVD no experimentan grandes

cambios con dosis de radiación. Según la evolución de  $\sigma_0$  en CVD-SiC (considerándose una tendencia estable con dosis) a una temperatura de 450 °C y tasa de dosis de 7kGy/s, se requieren dosis de al menos 800 GGy para alcanzar una conductividad eléctrica de 100 S/m, máximo valor considerado como seguro para uso como canales de inserción en el *blanket* en condiciones de trabajo representativas de un reactor de fusión. Esta dosis excede los periodos de funcionamiento previstos para ITER/ DEMO, aunque sí deberá tenerse en cuenta para el diseño de futuras plantas de fusión donde se prevén dosis de radiación ionizante por encima de los 450 GGy.

Los datos tomados durante irradiación son fundamentales, ya que representan las condiciones reales de funcionamiento de este tipo de materiales. Es significativo el aumento de conductividad inducido por radiación (RIC) en CVD-SiC, con un parámetro exponencial superior a la unidad ( $\delta \sim 1.7$ ) que, no obstante, no es suficiente para sobrepasar umbrales máximos de conductividad a la temperatura y tasa de dosis previstos en dispositivos de fusión que se estima serán muy similares en ITER, DEMO y dispositivos más avanzados.

El cambio más acusado en las propiedades eléctricas tiene lugar en HP-SiC, en el que la conductividad medida en volumen disminuye con dosis de irradiación, no suponiendo por tanto un problema en este aspecto. La irradiación con electrones de 1.8 MeV produce en las muestras de HP-SiC un aumento de resistividad en un factor 5-6 (L2-L1 respectivamente) a pequeñas dosis (420 MGy) y a relativamente bajas temperaturas (450 °C). A temperaturas por encima de los 800 °C este aumento es menor, indicativo de un proceso de *annealing* (recuperación) durante la propia irradiación. En HP-SiC se observa además una importante modificación en su estructura consistente en una pérdida localizada de cristalinidad. Se han detectado incipientes cambios en el volumen (*swelling*), que podrían originar el deterioro de otras propiedades fundamentales como conductividad térmica o resistencia mecánica. Tanto los cambios en conductividad eléctrica como la modificación estructural observada en HP-SiC tienen lugar a dosis  $\leq 420$  MGy ( $6 \cdot 10^{-5}$  dpa), poniendo de manifiesto la importancia de la radiación ionizante en los procesos de daño por radiación que deberá tenerse en cuenta en los diseños de DEMO y futuros reactores.

El extenso estudio de la RL del carburo de silicio en función de tiempo de irradiación, tasa de dosis y temperatura ha mostrado la utilidad del uso de esta técnica para la evaluación del daño por radiación. Si bien es patente la dificultad encontrada en la identificación del origen de las bandas de RL, ha sido probado que la luminiscencia es capaz de distinguir entre diferentes materiales, incluso entre muestras fabricadas a partir de un mismo procedimiento, y los cambios que se producen por radiación, lo que constituye el primer paso en la implementación de esta técnica en el campo de la fusión.

## **-- PARTE II --**

Caracterización luminiscente de la degradación eléctrica  
superficial en alúminas bajo bombardeo iónico.



## 7. Conductividad y luminiscencia en $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

### 7.1 Introducción

La pérdida de oxígeno como consecuencia de *sputtering* radiolítico preferencial en óxidos cerámicos durante bombardeo iónico en vacío produce un aumento de la conductividad eléctrica superficial de varios órdenes de magnitud, independientemente al daño sufrido en volumen por la radiación gamma y neutrónica, y por sí misma suficiente para limitar seriamente la funcionalidad de los componentes que forman parte de sistemas de calentamiento o diagnóstico.

En este trabajo se ha observado un aumento de la conductividad de dos órdenes de magnitud en varios tipos de alúmina bajo irradiación con iones de He a dosis  $\sim 10^{16}$  ion/cm<sup>2</sup> en varios tipos de alúmina y zafiro, resultados que concuerdan con trabajos anteriores realizados en este mismo laboratorio exclusivamente en zafiro [107]. Para evaluar la utilidad de la luminiscencia como método de caracterización de dicha degradación eléctrica, se ha incorporado un sistema de detección de luz en la línea del implantador de iones descrito en la sección 4.2. Los primeros datos obtenidos mediante la combinación de medidas de conductividad eléctrica y de luminiscencia en función de dosis de irradiación de iones  $\text{He}^+$  indican la existencia de una correlación entre ambos procesos. Sin embargo, la rápida evolución de las bandas de luminiscencia, la altísima resistividad eléctrica superficial y la falta de estabilidad en el haz de iones constituyen importantes dificultades experimentales que han exigido sucesivas modificaciones tanto en el procedimiento como en los sistemas de medida. El aumento de la sensibilidad del sistema de medida de la conductividad eléctrica, la mejora en el diseño de los contactos, y la utilización de un haz desenfocado más uniforme y de menor intensidad (menor tasa de dosis) han permitido obtener unos resultados que muestran la posibilidad real del uso de la luminiscencia para la verificación del estado de este tipo de materiales de forma inmediata durante irradiación.

Para las mismas muestras se han obtenido espectros de RL en el acelerador Van de Graaff que han permitido la comparación de los efectos de la radiación con electrones (prácticamente daño por ionización) y el daño por desplazamiento, de mayor importancia



en la irradiación con iones. En el caso de electrones con una energía de 1.8 MeV y en función de la corriente en la muestra (ver sección 4.3) se tienen tasas de dosis de radiación ionizante de  $\sim 1000$  Gy/s y aproximadamente  $10^{-10}$  dpa/s con una penetración en la materia  $\sim$  mm mientras que iones  $\text{He}^+$  de 45 keV producen  $\sim 200$  kGy/s y un desplazamiento elevado de  $\sim 10^{-5}$  dpa/s, con un alcance del orden de tan solo nm. Por último, y de acuerdo con el interés práctico de esta tesis, se ha evaluado la posibilidad de recuperación de las propiedades eléctricas de la alúmina una vez irradiada mediante tratamientos térmicos realizados en aire y vacío.

A lo largo de este capítulo se presentan los resultados obtenidos y su discusión, con especial atención a la descripción del sistema de medida, preparación de las muestras, y dificultades encontradas que han dado lugar a sucesivos cambios en el sistema experimental.

## 7.2 Muestras utilizadas. Preparación

Todas las muestras utilizadas en esta parte de la memoria, de alta pureza y con una resistividad eléctrica  $> 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$  (20 °C) se producen de forma comercial mediante procedimientos normalizados.

El **zafiro**, de Union Carbide (UV grade) ha sido producido mediante el método Czochralski, con el que se producen monocristales de pureza muy elevada ( $> 99.99\%$ ) y alta densidad ( $3.97\text{-}3.99 \text{ g/cm}^3$ ) a partir del crecimiento de un pequeño cristal de zafiro que actúa como semilla y que se hace girar lentamente en un baño de alúmina fundida en una atmósfera inerte.

Se han analizado además diferentes tipos de alúmina policristalina de la compañía ‘Morgan Matroc Ceramics’ y a las que se hace referencia en esta memoria conforme a su nombre comercial:

**Wesgo AL995**, con una pureza de 99.5 %, una densidad de  $3.86 \text{ g/cm}^3$  y tamaño de grano  $\leq 30 \mu\text{m}$  es una alúmina de gran resistencia química y eléctricamente estable a altas temperaturas que se utiliza comúnmente en la industria de semiconductores. Se tienen en planchas de 1 y 3 mm de espesor, de las que se han obtenido muestras rectangulares de

aproximadamente  $10 \times 10 \text{ mm}^2$ . **Deranox** 995 (99.5 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), tiene un tamaño de grano medio de  $10 \text{ }\mu\text{m}$ , mayor densidad ( $3.89 \text{ g/cm}^3$ ), extraordinaria dureza y estabilidad química y eléctrica, para aplicaciones de más alta exigencia. Las muestras obtenidas tienen unas dimensiones promedio de  $9 \times 8.5 \text{ mm}^2$ , y un espesor de  $0.25 \text{ mm}$ . Las muestras de **Vitox** son las de más alta calidad. Con una pureza del 99.9 %, grano ultrafino  $< 2\mu\text{m}$  y prácticamente la densidad teórica  $3.98 \text{ g/cm}^3$ , esta alúmina se fabrica específicamente para implantes quirúrgicos. Las muestras utilizadas han sido cortadas en piezas de ligeramente distinta superficie a partir de discos de  $50 \text{ mm}$  de diámetro y  $1 \text{ mm}$  espesor. En el Apéndice I se proporciona más información sobre el contenido en impurezas de las alúminas utilizadas.

Las muestras de cada tipo de alúmina se han extraído a partir del corte de una misma plancha de material, por lo que se suponen de idénticas propiedades, excepto el caso del Wesgo, con muestras obtenidas de dos lotes diferentes. No obstante, los análisis de SEM-EDX revelan que el material Deranox es heterogéneo, y muestra una desigual distribución de las impurezas Fe, Ca o K.

La preparación de las piezas comprende un pulido mecánico ( $< 1 \text{ }\mu\text{m}$ ) y la deposición mediante pulverización catódica de los contactos eléctricos (Au o Pt) necesarios para la medida de la conductividad eléctrica. Tras la deposición, las muestras se limpian en un baño de acetona mediante ultrasonidos seguido de un aclarado con agua desionizada.

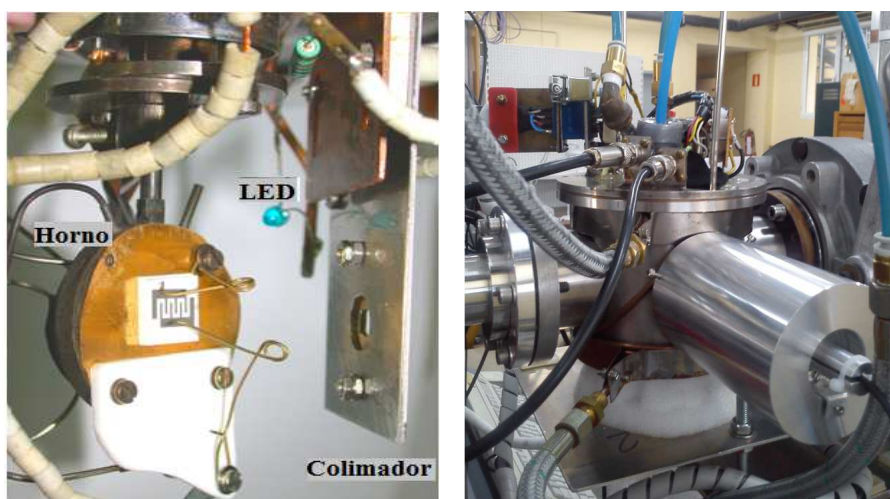
### 7.3 Sistema experimental

La cámara utilizada en el implantador para los experimentos de ionoluminiscencia (figura 7.1a), es similar a la que se describe para el acelerador en la primera parte de la tesis (figura 6.2). Ésta incluye los contactos eléctricos necesarios para las medidas de conductividad, y un horno que permite la toma de datos a diferentes temperaturas, entre  $10$  y  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ . Las medidas se realizan en alto vacío ( $\sim 10^{-6} \text{ mbar}$ ), aunque existe la posibilidad de efectuar tratamientos térmicos en la misma cámara de irradiación en atmósfera de aire a presión atmosférica.

Las muestras se colocan sobre una fina placa de cobre encima del horno, y se sujetan gracias a dos hilos de tungsteno que hacen a su vez de electrodos, ejerciendo una presión

tipo muelle. Estos elementos se recubren con una fina capa de oro para evitar su oxidación durante los tratamientos térmicos en aire, tal y como se puede ver en la figura 7.1a. Dos sensores de temperatura (termopar tipo K ‘Cromel’ (aleación de Ni-Cr) / ‘Alumel’ (aleación de Ni-Mn-Al-Si)), uno en contacto con la parte interior del horno y otro en la placa de cobre considerada temperatura de la muestra, permiten conocer y controlar la temperatura de estos dos puntos en todo momento. El horno, consistente en un enrollamiento de cable calefactor ‘Thermocoax’ conectado a una fuente de alimentación, permite una acción manual o mediante rampa de calentamiento programable por ordenador, que permite un mayor control del proceso, y la compensación de cualquier súbito cambio en la temperatura de la muestra, ya sea debido al haz o a fluctuaciones en la red eléctrica.

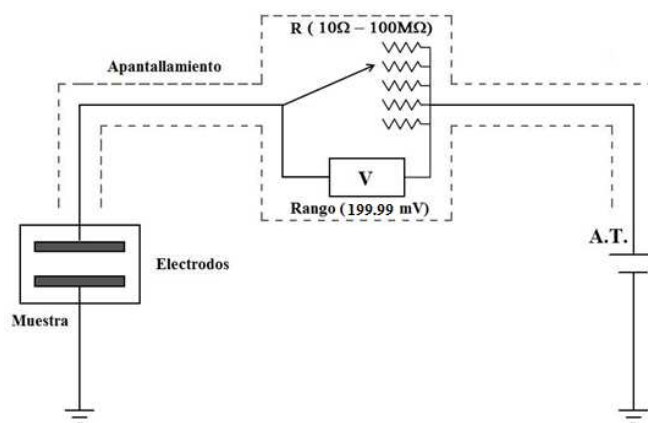
En la imagen del exterior de la cámara de la figura 7.1b se pueden ver los circuitos de refrigeración por agua, que mantienen paredes y parte superior de la cámara de irradiación a una temperatura de  $\sim 15^{\circ}\text{C}$ . De esta manera las conexiones eléctricas quedan protegidas ante un posible sobrecalentamiento a la vez que se mejora la capacidad de control de la temperatura y la velocidad de enfriamiento de la muestra.



**Figura 7.1** Porta muestras (a), y cámara de irradiación (b)

### 7.3.1 Sistema de medida de la conductividad superficial eléctrica

Los valores de conductividad se obtienen mediante la aplicación de un campo eléctrico elevado ( $\sim 10^6$  V/m) entre los dos contactos depositados en la muestra, midiéndose la corriente eléctrica resultante. Para ello se dispone de una fuente de alta tensión, y un voltímetro digital, con la siguiente configuración:

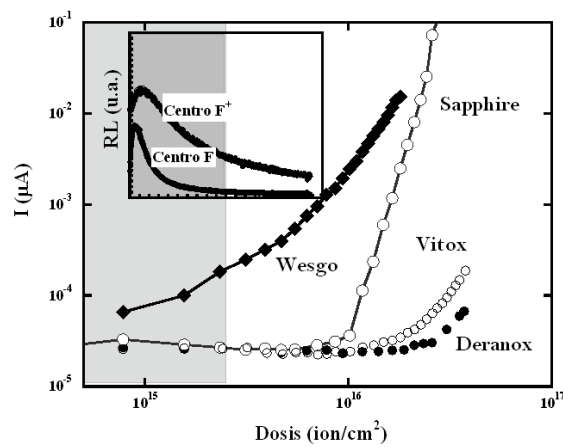


**Figura 7.2** Circuito de medida de la conductividad eléctrica superficial.

La introducción tanto del terminal de alta tensión como del resto de las conexiones eléctricas se realiza a través de pasa-muros. Dentro de la cámara, los cables se aíslan con perlititas de cerámica, compatibles con alto vacío (fig. 7.1a). La medida de resistencias tan elevadas supone una gran dificultad experimental. Los pasa-muros deben estar perfectamente aislados o frente a la resistencia problema constituirán el camino preferente para el paso de la corriente, impidiendo la medida. La aparición de grietas, una contaminación superficial, o simplemente la humedad ambiental pueden producir una deriva. Para evitar esto último la parte superior de la cámara de irradiación, donde se sitúan pasa-muros y conectores, se ha mantenido en una atmósfera de  $N_2$ . La lectura del voltímetro es sensible al ruido electrónico generado por dispositivos electrónicos situados en las inmediaciones. Además de la utilización de unos cables coaxiales adecuados, se ha protegido el aparato de medida mediante una caja metálica que apantalla el efecto de campos externos (fig. 7.2).

Las primeras medidas de conductividad eléctrica dan, excepto para Wesgo, corrientes por debajo del límite de medida del sistema hasta alcanzar una dosis de  $> 10^{16}$  ion/cm<sup>2</sup>, lo que

ha supuesto una revisión del sistema de medida ya que los mayores cambios en la luminiscencia tienen lugar precisamente a una dosis menor (fig. 7.3).



**Figura 7.3.** Conductividad eléctrica superficial en función de dosis. Wesgo, Deranox, Vitox, Zafiro, 20 °C,  $V=1000\text{V}$ .

En primer lugar, con la incorporación de un voltímetro de mayor sensibilidad en el sistema, se ha rebajado el límite inferior de medida en un orden de magnitud, de  $10^{-11}$  a  $10^{-12}$  A. Además, se han considerado distintas configuraciones para los electrodos depositados en las muestras, con el objetivo de encontrar aquella que permita maximizar la sensibilidad en la medida de la conductividad manteniendo un área de emisión de luminiscencia adecuado.

Entre la utilizada para las primeras medidas (fig. 7.4a), consistente en dos contactos circulares de 2 mm de diámetro y 1 mm de separación, y la última en forma de laberinto y equivalente a dos electrodos de 17.5 mm de longitud separados 0.7 mm, se ha conseguido una sensibilidad  $\sim 25$  veces mayor.



**Figura.7.4** Electrodos depositados en las muestras para la medida de la conductividad

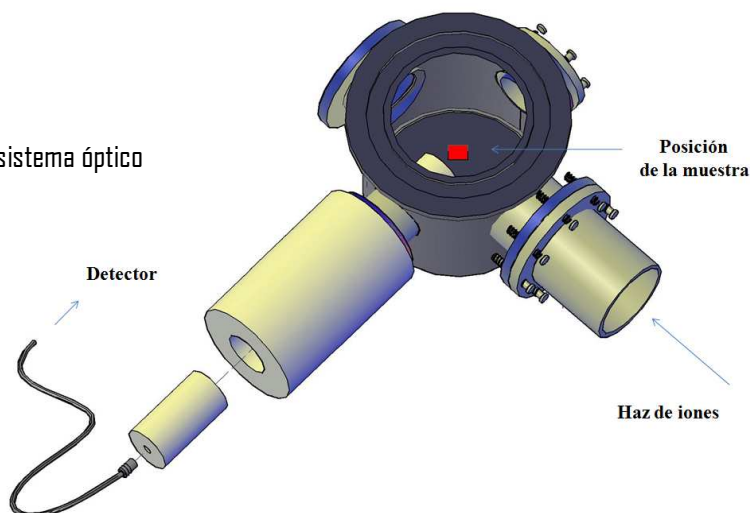
De esta manera, y para la aplicación de una tensión de 1 kV, el límite mínimo de medida de conductividad es de  $\sim 4 \cdot 10^{-17} \text{ S} \cdot \text{sq}$ . Además, la zona irradiada coincide con el área delimitada por los contactos siendo entonces la luminiscencia una mejor representación de los cambios en la conductividad.

Sin embargo, el área libre entre los contactos que contribuye a la emisión de luminiscencia ha sido sensiblemente reducida. En el primer caso, de un área irradiada de  $4 \times 8 \text{ mm}^2$  definida por el colimador de  $4 \times 6 \text{ mm}^2$  en la muestra a  $45^\circ$ , la superficie libre es de aproximadamente  $26 \text{ mm}^2$ , mientras que en el último solamente  $12 \text{ mm}^2$ , lo que unido a la menor tasa de dosis prevista supone una reducción importante en la intensidad de la luminiscencia.

### 7.3.2 Sistema de medida de la luminiscencia

En el implantador de iones se ha desarrollado un sistema para la medida de luz inducida por bombardeo iónico (ionoluminiscencia), consistente en un sistema de lentes, fibra óptica, y detector (fig. 7.5).

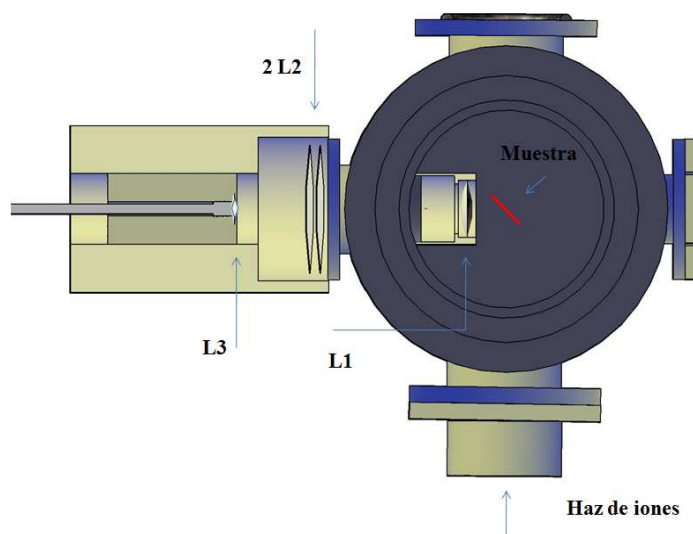
**Figura 7.5** Cámara de irradiación y sistema óptico



Las muestras objeto de estudio quedan fijadas, en la cámara descrita anteriormente, formando un ángulo de  $45^\circ$  con el haz de iones, tal y como se muestra en el dibujo. La luz emitida por el material como consecuencia de la excitación producida por los iones se focaliza gracias a un sistema de lentes situados perpendicularmente a la línea del implantador, hasta la fibra óptica conectada a un espectrómetro. El espectrómetro (Hamamatsu, TM series C10083CAH), con un sensor tipo CCD, permite realizar medidas de 200 a 1100 nm con una resolución de 1 nm. La calibración de serie del medidor incluye

la conversión entre píxel y longitud de onda; no obstante, el montaje de LEDs anteriormente descrito permite aquí también realizar verificaciones puntuales.

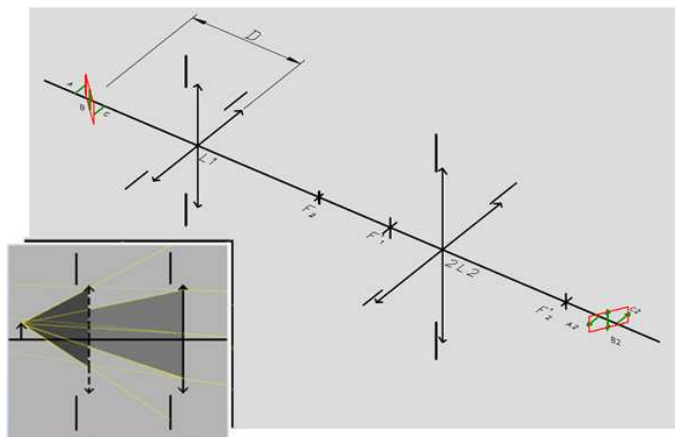
Si bien el sensor tiene una gran sensibilidad en la región del visible-infrarrojo cercano, se espera que las intensidades luminosas a medir sean en ocasiones extremadamente bajas, más aún teniendo en cuenta la reducción de área efectiva de emisión de luz que producen los contactos depositados en la muestra, y la pequeña tasa de dosis que se utiliza. Es necesario optimizar la entrada de luz mediante un sistema de lentes (figs. 7.6 y 7.7).



**Figura 7.6** Cámara de irradiación y sistema óptico, sección.

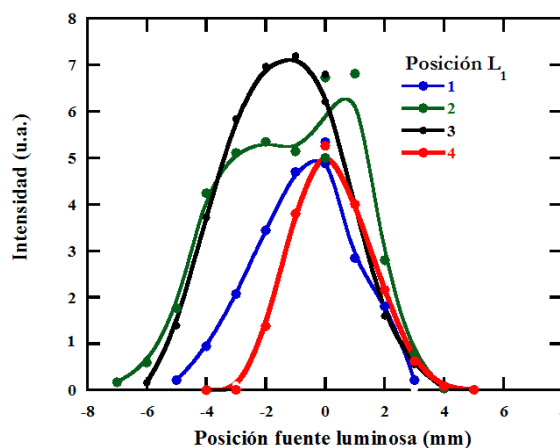
El montaje óptico está limitado físicamente por la geometría de la cámara de irradiación. El extremo de la fibra óptica está unido a una lente colimadora de 6 mm de diámetro y de foco ajustable (**L3**) que proporciona el ángulo óptimo de entrada a la misma, con posición variable gracias a la pieza sobre la que está montada. El sistema de lentes convergentes (**2L2**) tiene una distancia focal equivalente de 25 mm, y constituye la barrera entre el alto vacío y el exterior. Dentro de la cámara se ha colocado una lente convergente móvil **L1** ( $f = 39$  mm), muy próxima a la muestra, cuya función es aumentar el ángulo sólido de iluminación que entra al sistema. En el montaje se ha tratado de maximizar la intensidad de luz de entrada procedente de cada punto de la muestra para obtener una información global de la totalidad del área implantada. Para ello, se ha tenido en cuenta el giro de  $45^\circ$  de la muestra respecto del eje óptico que hace que la imagen resultante no se

forme en un plano  $zy$ , sino en un plano paralelo a la muestra, con lo que es muy diferente el punto de enfoque en el centro y en los extremos de la misma. La configuración más adecuada se determina mediante un sencillo cálculo de óptica geométrica (fig. 7.7).



**Figura 7.7** Sistema de lentes del sistema óptico del implantador

El ajuste final se realiza de manera experimental. Registramos la intensidad luminosa procedente de una fuente puntual en función de la posición de las lentes móviles **L1** y **L3**. En la figura 7.8 se muestra un ejemplo para desviaciones de **L1** de pocos milímetros (Posiciones 1-4). El eje de abscisas representa el recorrido de la fuente puntual simulando la extensión de la muestra.



**Figura 7.8** Intensidad de fuente puntual de calibración en función de su posición

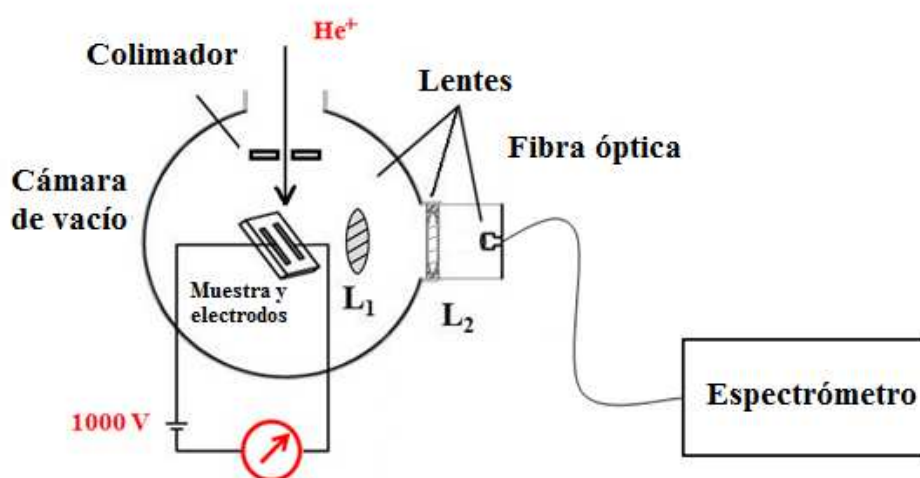
La sensibilidad de detección con este sistema se ha estimado como aproximadamente tres órdenes de magnitud inferior que el sistema de medida de RL (fotomultiplicador), descrito



en 6.4.1, mediante la comparación de las señales para el mismo sistema de LEDs (fig. 6.28).

### 7.3.3 Procedimiento de medida

El procedimiento de medida consiste en el registro de la luminiscencia durante cortos intervalos de irradiación (aproximadamente  $10^{14}$  ion/cm<sup>2</sup>), seguidos de la medida de la conductividad superficial de la muestra con la aplicación de una diferencia de potencial de 1kV entre los terminales, y una vez interrumpido el haz de iones.



**Figura 7.9** Dibujo esquemático de los sistemas de medida de luminiscencia y conductividad en el implantador de iones.

Como consecuencia del impacto de los iones, y cuando presentan una elevada resistencia, las muestras pueden quedar cargadas. En nuestro caso la distribución del haz, la configuración de los electrodos, y la alta conductividad inducida por radiación evitan este efecto. No es posible la medida de la conductividad durante la irradiación, ya que la corriente de iones en la muestra (nA-μA) es muy superior a la que se genera en la medida de la resistencia tan elevada de las alúminas, del orden de pA. La aplicación de los 1000 V necesarios para la medida inicia un proceso de carga en el sistema, con capacitancia  $\sim$  pF, que requiere de un tiempo de estabilización antes de la medida que fijamos para todos los experimentos. En la figura 7.9 se muestra la cámara de irradiación, y de forma esquemática los sistemas de medida de conductividad y luminiscencia.

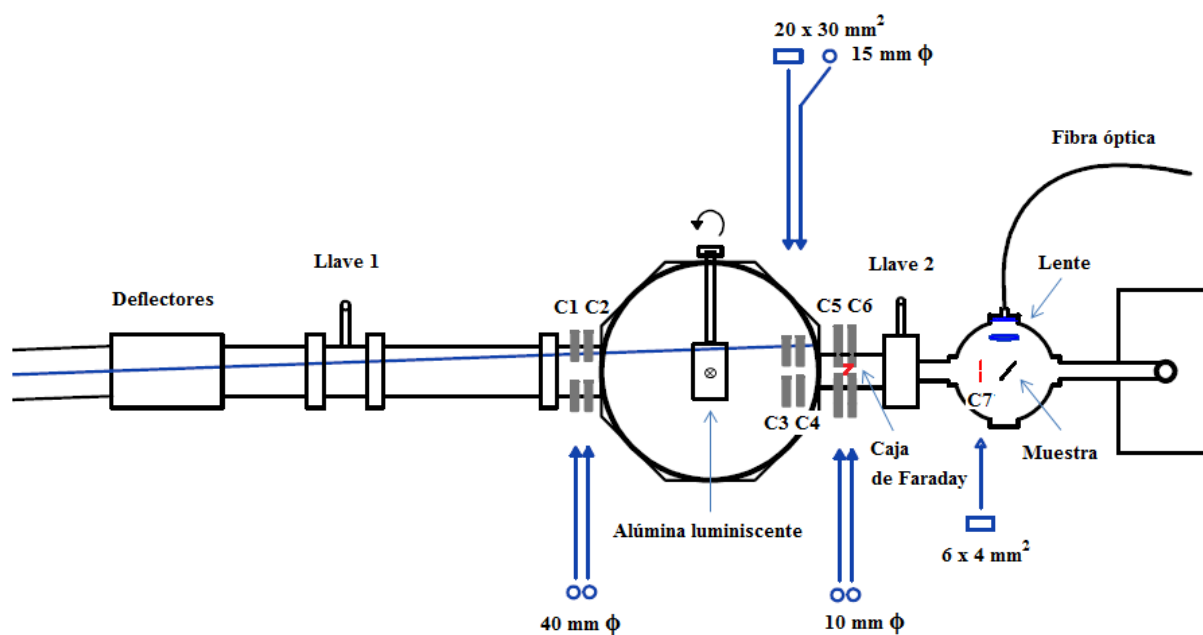
La correcta comparación entre conductividad y luminiscencia requiere del máximo control de las condiciones experimentales:

- Uniformidad del haz de iones

Un daño desigual en la muestra, como consecuencia de un haz de iones no homogéneo, puede abrir en cierto punto un camino conductor entre los contactos eléctricos. El valor de la conductividad no sería representativo del estado general de la muestra ni por tanto comparable con la luz emitida procedente de la totalidad del área de irradiación.

En este tipo de experimentos se ha tenido especial cuidado en la obtención de un haz regular. Su ajuste y control se efectúa en diversos puntos a lo largo de la línea experimental.

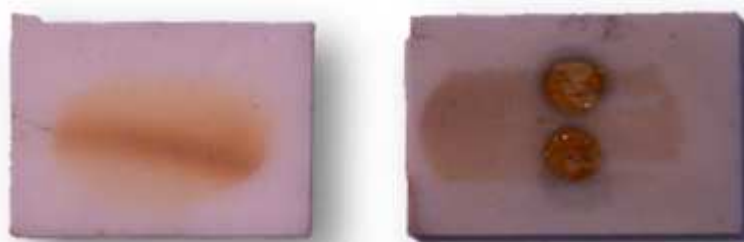
A la salida del separador de masas, el tubo del implantador no sigue una línea recta, sino que sufre una desviación destinada a evitar que los iones neutros, imposibles de medir, impacten en la muestra. Es necesario realizar un barrido con los deflectores horizontal y vertical hasta conseguir la posición correcta, y su enfoque mediante una lente electrostática (Lente de Einzel). Es posible una verificación puntual directa del perfil del haz mediante la interposición de una alúmina luminiscente (fig. 7.10) La imagen producida por el impacto en ésta de los iones y captada por una cámara de infrarrojos se visualiza en un monitor.



**Figura 7. 10** Conjunto de colimadores de la línea del implantador

Una serie de colimadores (C1-C7) se distribuyen a lo largo de la línea del implantador. Los dos primeros bloquean los iones neutralizados, cuya trayectoria sigue una línea recta. El resto de colimadores permiten un control continuo de la intensidad y del perfil del haz, ya que la medida de la corriente de iones en cada uno ha de ser proporcional al área de impacto en cada uno de ellos en el caso de un haz centrado y uniforme.

El resultado se puede apreciar en las muestras, oscurecidas según la dosis recibida. En la figura 7.11 se muestra la diferencia en la irradiación con un haz está demasiado enfocado en una dirección (a) y con un haz mucho más uniforme (b).



**Figura 7.11** Comparación de zona implantada con un haz enfocado en un eje (a) y haz desenfocado (b)

- Control de la tasa de dosis

Una medida precisa de la cantidad de iones que alcanza la muestra se realiza mediante una caja de Faraday que se puede introducir en cualquier momento entre los colimadores C5 y C6 (fig. 7.10).



**Figura 7.12** Vista superior de la cámara de irradiación

A éste se le aplica un voltaje de polarización positivo para la captura de los electrones secundarios generados por *sputtering*. En el transcurso del experimento el haz de iones no se detiene sino que se interrumpe su impacto en la muestra mediante una barrera móvil colocada justo delante de la muestra (fig. 7.12). De esta manera se garantizan las mismas condiciones en cada intervalo de irradiación. Además, la medida de la corriente en esta placa facilita el ajuste de la tasa de dosis deseada.

Durante irradiación, la tasa de dosis se calcula a partir de la corriente medida en el colimador inmediatamente anterior a la muestra (C7), cuyo valor se registra de forma continua en el ordenador de toma de datos. Dado que la emisión de la muestra es altamente sensible a la tasa de dosis, es necesaria una corrección de los datos frente a las pequeñas fluctuaciones del haz. Para ello, se ha fijado un LED infrarrojo en el porta-muestras (fig. 7.1a), alimentado desde uno de los puertos del ordenador de control con un voltaje proporcional a la corriente de iones medida en el colimador C7. Así, se tiene en el mismo fichero una medida simultánea de intensidad luminosa y tasa de dosis que facilitan la tarea de normalización. Además, este LED, de relación intensidad-voltaje conocida, actúa de testigo ante la cualquier posible desviación en el sistema óptico de medida.

Los espectros de luminiscencia presentan por tanto una banda adicional en 950 nm que no interfiere en la región de emisión de la alúmina, como se puede ver en la imagen tomada del programa de adquisición de datos (fig. 7.13).

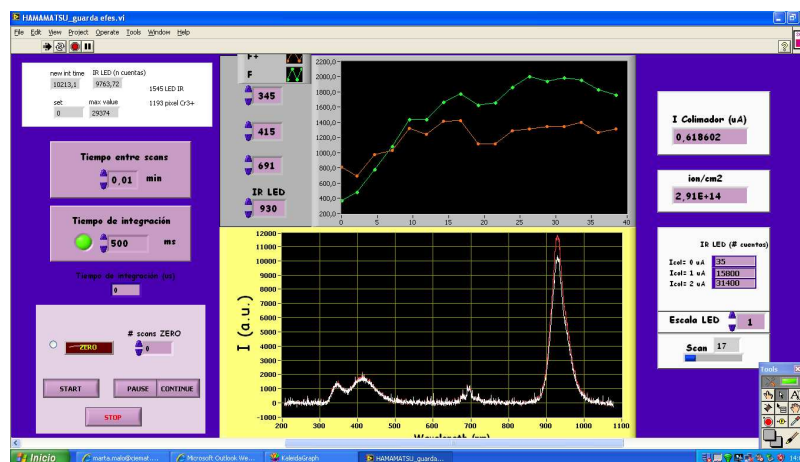


Figura 7.13 Programa de medida de la luminiscencia

En la gráfica de la parte superior queda representada la intensidad en función del tiempo de un conjunto de picos seleccionados. Las fluctuaciones debidas a la inestabilidad del haz quedan corregidas automáticamente en el fichero de salida tomando como referencia la intensidad del LED (ver resultados, sección 7.4).

El programa permite la sustracción del fondo, previa adquisición de espectro en oscuridad. La señal de fondo tiende a aumentar con el tiempo de funcionamiento debido al calentamiento del dispositivo, lo que dificulta el análisis de datos tanto en la determinación de la evolución de los picos de luminiscencia como en el recuento de dosis por medio del LED. Por este motivo, el programa realiza la normalización de los espectros respecto a la señal obtenida en los primeros píxeles, donde no existe ninguna emisión de la muestra.

## 7.4 Resultados y discusión

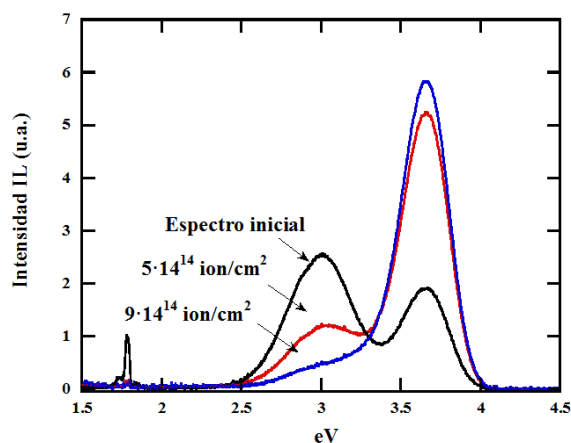
### 7.4.1 Luminiscencia y conductividad

Con el fin de comprobar la relación existente entre el progresivo aumento de conductividad eléctrica superficial y los cambios que se producen en el espectro de emisión, se ha procedido a una medida combinada de ambas a intervalos regulares ( $\sim 10^{14}$  ion/cm<sup>2</sup>), en función de la dosis de irradiación con iones He<sup>+</sup> de 45 keV en tres tipos de alúmina policristalina y zafiro, a 20, 100, 200 y 400°C y con una tasa de dosis de ( $\sim 4 \cdot 10^{12}$  ion/cm<sup>2</sup>·s).

El valor de la conductividad superficial se calcula teniendo en cuenta la geometría de los contactos, para un voltaje aplicado de 1kV. En los resultados que se dan a continuación, se ha utilizado una configuración con la que el límite mínimo de medida de la conductividad es de  $4 \cdot 10^{-17}$  S·sq. En general, no se aplica campo eléctrico en la muestra durante la irradiación, para evitar cualquier posible desviación en las medidas que puede tener lugar por ejemplo por segregación de impurezas [50].

#### - Medidas de luminiscencia

Se han identificado tres bandas de luminiscencia comunes a los cuatro materiales. En el ejemplo de la figura 7.14 se presenta un ejemplo de los espectros tomados a diferentes dosis de irradiación con iones He<sup>+</sup> de 45 keV.

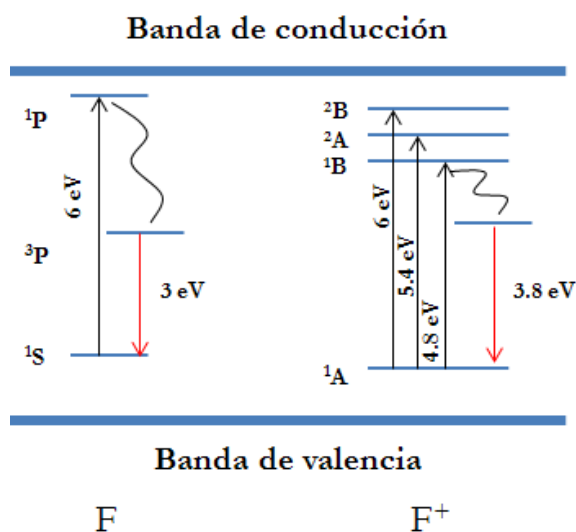


**Figura 7.14** Espectros de ionoluminiscencia (45 keV He<sup>+</sup>,  $6 \times 10^{12}$  ion/cm<sup>2</sup>s) - zafiro -

En todos los casos, los espectros iniciales deben ser reflejo de los defectos originalmente presentes en la muestra, mientras que los cambios sucesivos corresponden a modificaciones producidas por la irradiación. Las dos bandas principales en 3.0 y 3.8 eV (415 y 340 nm) se han asociado a los centros F y F<sup>+</sup>, que corresponden a vacantes de oxígeno con dos y un electrón atrapado respectivamente.

Las propiedades ópticas de estos defectos, también denominados ‘centros de color’, son bien conocidas. En el diagrama de la figura 7.15 se representa un modelo de los niveles de energía cuyas transiciones dan lugar a las bandas de absorción y de emisión de los centros F y F<sup>+</sup> en alúmina.

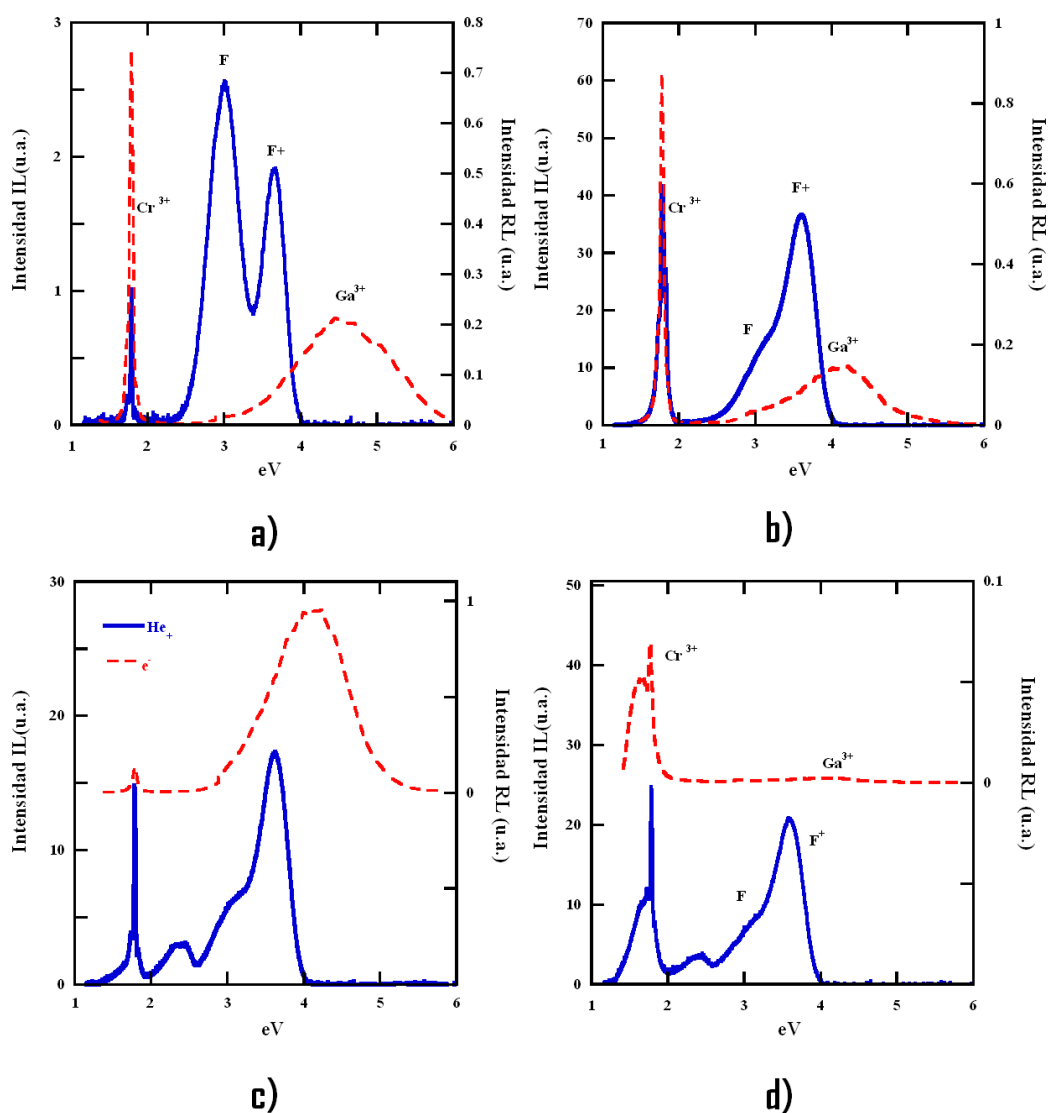
El centro F tiene una banda de absorción en  $\sim 6$  eV y emite en  $\sim 3$  eV, mientras que F<sup>+</sup> se caracteriza por tres bandas de absorción en  $\sim 6.3$ , 5.4 y 4.8 eV, y emisión en 3.8 eV:



**Figura 7.15** Esquema de niveles de energía para procesos de absorción y emisión asociados con centros F y F<sup>+</sup> en alúmina.

La emisión en 1.78 eV (695 nm), junto con las bandas vibracionales laterales asociadas, está relacionada con Cr en su estado de oxidación 3+, impureza substitucional normalmente presente en mayor o menor grado en alúmina [108].

Los espectros iniciales de zafiro, Vitox, Deranox y Wesgo correspondientes a irradiaciones con  $\text{He}^+$  a 20 °C,  $\sim 200 \text{ kGy/s}$  ( $\sim 10^{-5} \text{ dpa/s}$ ) se presentan con línea continua en las figuras 7.16 a-d. En las mismas figuras, los espectros se comparan con los obtenidos durante irradiación con electrones de 1.8 MeV (línea discontinua), cuya elevada relación ionización/dpa contrasta con el caso de los iones de 45 keV ( $7 \cdot 10^{12} \text{ Gy/dpa}$  y  $2 \cdot 10^{10} \text{ Gy/dpa}$  respectivamente).

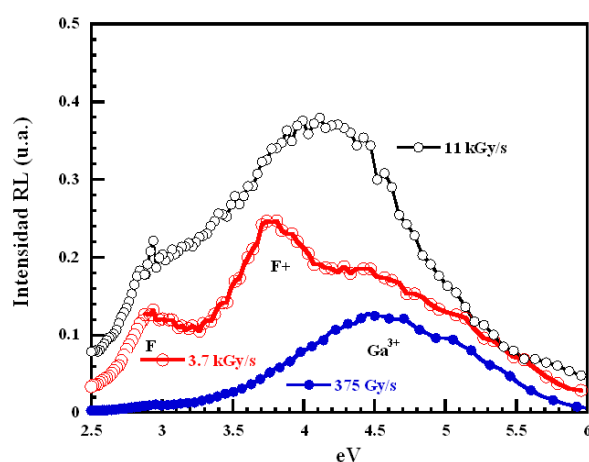


**Figura 7.16** Espectros de IL (45 keV  $\text{He}^+$ ,  $6 \times 10^{12} \text{ ion/cm}^2\text{s}$ ) y RL (1.8 MeV  $\text{e}^-$ , 375 Gy/s). Zafiro (a), Vitox (b), Deranox (c), Wesgo (d)



Para irradiación con electrones no se observa una evidencia clara de emisión procedente de centros F o F<sup>+</sup> a este bajo nivel de desplazamiento en los espectros iniciales en ninguna de las muestras a 375 Gy/s. A mayor tasa de dosis, la intensidad de la luminiscencia aumenta en proporción lineal, y se produce el ensanchamiento de las bandas laterales de Cr<sup>3+</sup> debido al calentamiento producido por el haz.

Solamente en el caso del zafiro (fig. 7.17), los centros F y F<sup>+</sup> son observables en el espectro tomado a 3.6 kGy/s a partir de unos 10 MGy ( $\sim 1.4 \cdot 10^{-6}$  dpa), y de acuerdo con experimentos realizados anteriormente en similares condiciones en zafiro [64].



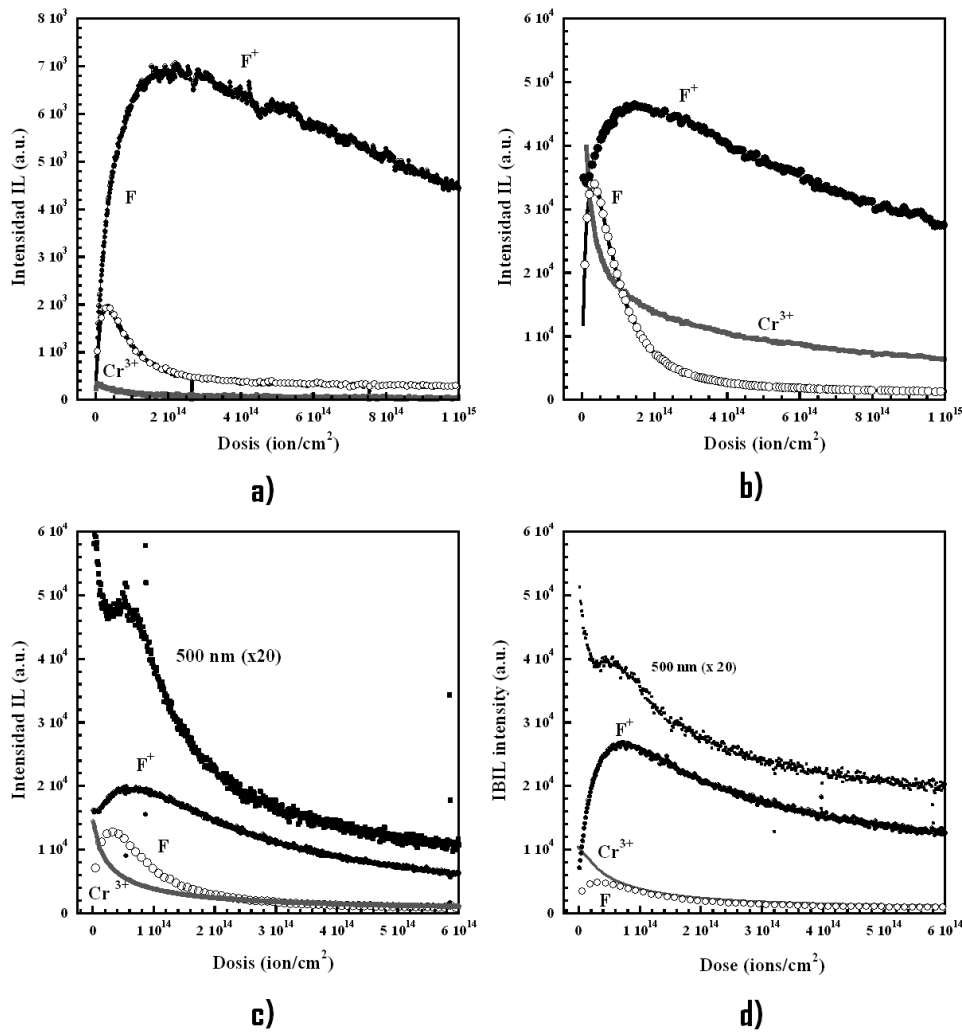
**Figura 7.17** RL a diferentes tasas de dosis - zafiro -

Es destacable la presencia de bandas distintas de las anteriormente señaladas en algunas de las muestras. En cada uno de los espectros de Wesgo la emisión de Cr<sup>3+</sup> se encuentra solapada con una banda de gran amplitud y de similar intensidad entre los 1.5-1.8 eV (700 -800 nm). Esta emisión está probablemente relacionada con impurezas de Ti<sup>3+</sup> (80 wppm en Wesgo), como sostienen algunos trabajos sobre luminiscencia en zafiros dopados [109], aunque la longitud de onda es también compatible con Fe<sup>3+</sup> [110] (500 wppm) e incluso con más de una contribución, de acuerdo con la mayor concentración de impurezas de este material (Apéndice I).

Algunos de los espectros de ionoluminiscencia de Deranox y Wesgo presentan una débil emisión entre los 2-2.6 eV (480-600 nm) cuya forma sugiere que pudiera estar formada por dos con un origen común dado que siguen un mismo comportamiento con dosis (figs. 7.19 c-d). Tanto su forma como la región de emisión es comparable a la emisión de SiO<sub>2</sub> a  $\sim$  520 nm detectada bajo irradiación con electrones a altas tasas de dosis [111], y en acuerdo con el mayor contenido de estos materiales en Si (1400 wppm en Wesgo y 150 wppm en Deranox). En estudios de luminiscencia en CaO se han obtenido bandas similares [112] que se pueden relacionar con la presencia de esta impureza en Wesgo (950 wppm) y Deranox, con un contenido de CaO que varía según la fuente consultada pero que se ha encontrado en un 0.5 % en peso en análisis de SEM-EDX en determinadas zonas de algunas de las muestras (Apéndice I). La emisión atribuida a impurezas de Vanadio detectada en espinelas de aluminato de magnesio en 520 nm se ajusta también a la de estos dos materiales [113]. Emisiones en esta zona del espectro se han relacionado con Al intersticial e incluso centros F<sub>2</sub> [114], caso que podemos descartar puesto que no se ha observado en todas las muestras. Las bandas alrededor de 4 eV (300 nm) producidas por la impureza Ga<sup>3+</sup> [64] solamente se observan durante irradiación con electrones, de acuerdo con su mayor penetración y más alta sensibilidad de detección del fotomultiplicador en esta zona utilizado en el sistema de RL.

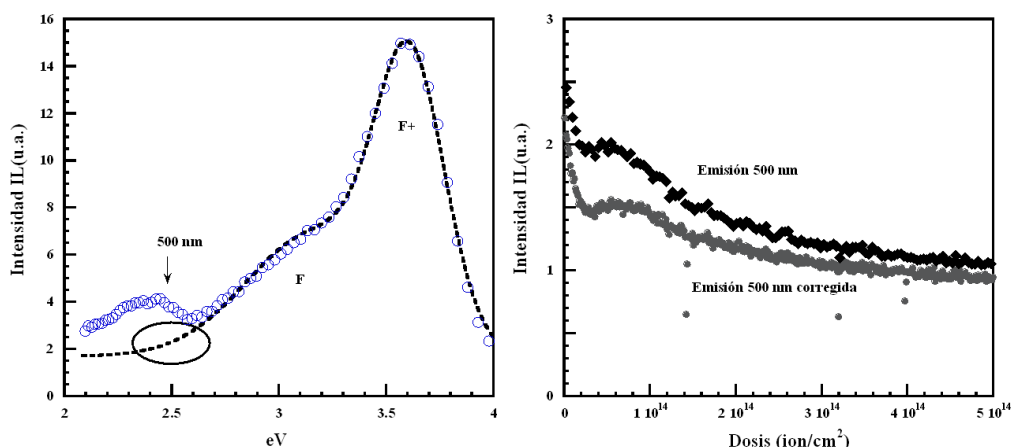
La evolución de cada una de las tres bandas en común (F, F<sup>+</sup>, Cr<sup>3+</sup>) con tiempo de irradiación es similar en los cuatro materiales (figs. 7.18 a-d). La emisión del centro F aumenta rápidamente en los primeros segundos, alcanza un valor máximo y disminuye rápidamente después, desapareciendo casi por completo. El centro F<sup>+</sup> sigue un comportamiento similar, aunque alcanza el valor máximo a mayor dosis y disminuye de forma más paulatina, aparentemente alcanzando un nivel de saturación.

Estos cambios tienen lugar en una corta escala de tiempo, y únicamente son observables a tasas de dosis muy bajas. El pico relacionado con Cr<sup>3+</sup> disminuye rápidamente desde el principio de la irradiación, al igual que la emisión en 1.5 eV (750 nm) de Wesgo (no se incluye en la figura). En ningún caso se observa un desplazamiento de la posición de las bandas.



**Figura 7.18** Intensidad de los centros F,  $F^+$ , y  $Cr^{3+}$ . Irradiación  $He^+$  a 45 keV a  $6 \cdot 10^{12}$  ion/cm<sup>2</sup>s. Zafiro (a), Vitox (b), Deranox (c) Wesgo (d).

La doble banda en 2.3-2.4 eV ( $\sim 510$ -540 nm) presente en Deranox y Wesgo (fig. 7.18c-d) tiene una evolución más compleja, disminuyendo desde el comienzo pero con un punto de inflexión que coincide con el máximo de la banda de  $F^+$ , en torno a  $5 \cdot 10^{13}$  ion/cm<sup>2</sup>. Es conveniente señalar la posibilidad de que el desarrollo de la banda F, cuya falda alcanza esta región (fig. 7.19a), altere un comportamiento más sencillo similar al descrito por  $Cr^{3+}$ . Sin embargo, la corrección de la curva a partir de los ajustes de F y  $F^+$  (fig. 7.19b) todavía presenta el mismo comportamiento, cuyo origen se desconoce.



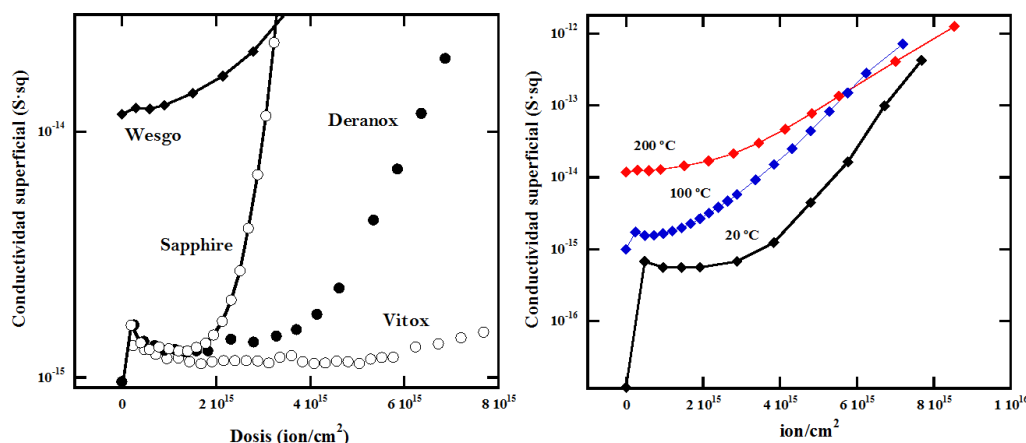
**Figura 7.19** Espectro de IL y ajuste de las bandas F y F+ (a). Emisión en 500 nm antes y después de corrección a partir de los ajustes.

En general, la disminución en intensidad de una banda asociada a una impureza se debe a un cambio en su estado de carga por un desequilibrio en el proceso dinámico que resulta de la captura de electrones y huecos, debido a la mayor disponibilidad de uno de ellos. Una tendencia mayoritaria para la captura de huecos y que da lugar a su disminución por medio de la transformación  $A^{n+} (\text{emisor}) + h \rightarrow A^{(n+1)+}$  puede revertirse en un momento dado por un incremento en el número de electrones disponibles, por ejemplo cuando ha tenido lugar un gran aumento de vacantes de oxígeno. Este cambio en la disponibilidad de electrones en función de tiempo de irradiación puede ser la causa del llamativo aumento de intensidad de esta banda coincidiendo con el máximo de emisión de los centros F.

#### - Medidas de conductividad superficial eléctrica

El aumento en sensibilidad ha permitido la obtención de valores de conductividad desde el principio de la irradiación, y por tanto la comparación directa de los procesos de degradación eléctrica y evolución de la luminiscencia.

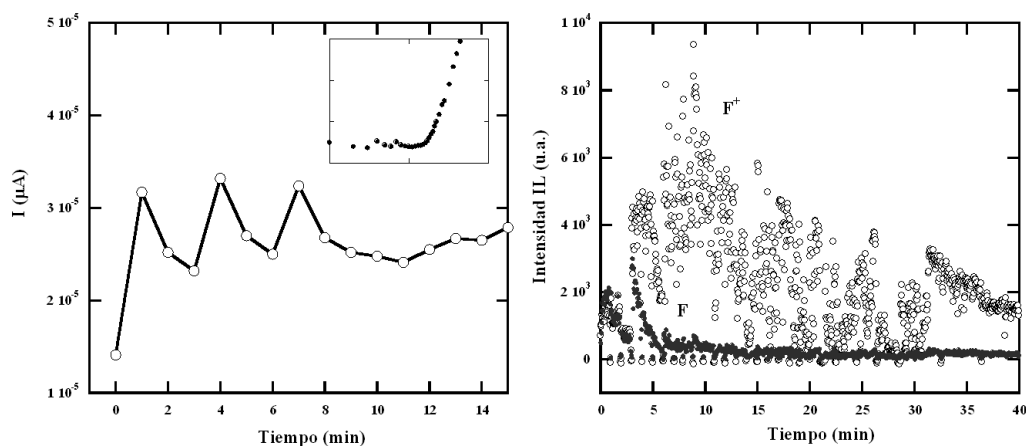
En la figura 7.20a se muestran los valores de conductividad en función de dosis de irradiación de los cuatro materiales. Por comparación con la figura 7.3, queda patente la insuficiente sensibilidad del anterior sistema de medida, y la diferencia de más de un orden de magnitud en la conductividad eléctrica inicial de Wesgo y el resto de los materiales.



**Figura 7.20** Conductividad eléctrica superficial de Vitox, Deranox, Wesgo y zafiro en función de dosis a 200 °C (a). Conductividad eléctrica superficial de Wesgo a 20 °C, 100 °C y 200 °C (b)

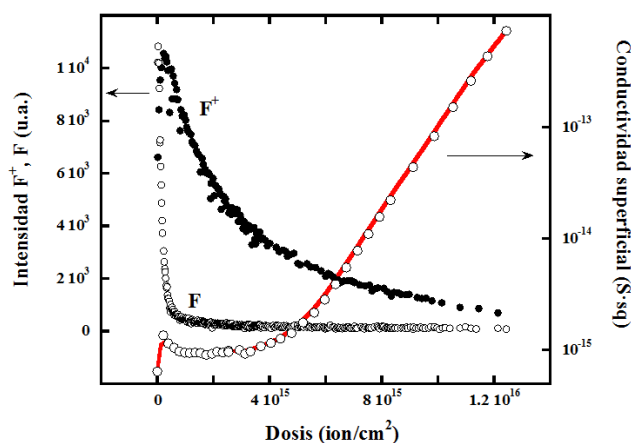
La conductividad eléctrica experimenta diferentes etapas en su evolución. El comienzo del proceso se caracteriza por un aumento de la conductividad en todos los casos, aunque menos evidente en las muestras de Wesgo, sobre todo a mayor temperatura (fig. 7.20b). En la figura se puede apreciar el salto entre el valor inicial y primer punto obtenido tras irradiación  $\sim 10^{14}$  ion/cm<sup>2</sup>. A continuación, tiene lugar una disminución de la conductividad eléctrica. Esta variación es muy pequeña y difícil de observar debido a la en ocasiones falta de estabilidad del haz de iones.

En casos como el que se presenta a continuación, en los que la dispersión de la intensidad de los centros F y F<sup>+</sup> refleja la gran inestabilidad del haz, el inicio de las medidas de conductividad es muy irregular, si bien la evolución final tanto de la conductividad como de la emisión luminiscente es parecido puesto que depende de la dosis total (fig. 7.21a-b).



**Figura 7.21** Conductividad eléctrica superficial a  $\sim 20^\circ\text{C}$  a  $\sim 3 \cdot 10^{12}$  ion/cm<sup>2</sup> en los primeros minutos de irradiación y evolución general (recuadro superior) (a). Centros F y F+ en función de tiempo de irradiación (b) - Vitox -

Sin embargo, cuando el haz es uniforme, homogéneo y estable tal como ocurre en el caso presentado en la figura 7.22, se aprecia un claro descenso de la conductividad, tras el cual se inicia un periodo de estabilidad en el que permanece constante.

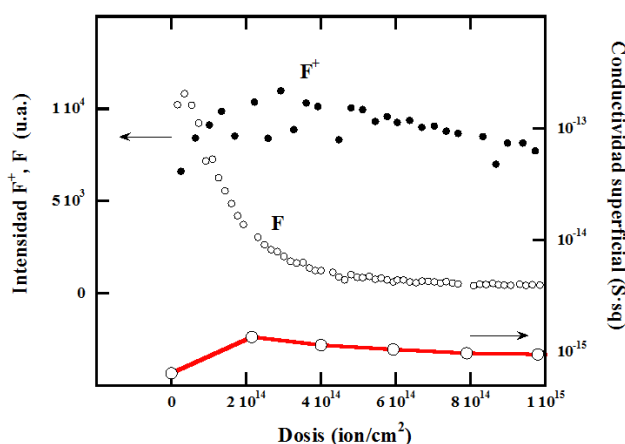


**Figura 7.22** Comparación de la evolución de los centros F y F<sup>+</sup> y la conductividad eléctrica superficial en función de dosis recibida en una muestra de zafiro.

Más adelante la conductividad aumenta rápidamente hasta alcanzar niveles superiores a los considerados como aceptables en el reactor.

En el considerable número de experimentos realizados en los cuatro materiales y que se exponen a lo largo de la tesis, las distintas fases que sufre la conductividad eléctrica coinciden así mismo con las etapas de evolución de las bandas de luminiscencia, siendo posible explicar ambos sucesos de forma conjunta.

Es en la etapa temprana de irradiación donde tienen lugar los cambios más significativos en las bandas de luminiscencia, considerados como precursores del desarrollo posterior. En la figura 7.23 se ha ampliado la zona de interés en el ejemplo anterior, correspondiente al comportamiento típico de zafiro, Vitox y Deranox. Después del rápido incremento inicial, la disminución de la conductividad durante los primeros momentos de irradiación podría relacionarse con la presencia de cierta contaminación en la superficie y que se elimina por efecto de *sputtering*. El hecho de que ocurra de forma sistemática y considerando que las muestras han sido debidamente preparadas (ver 7.2 Muestras utilizadas. Preparación) en todos los casos como paso previo a la irradiación permite descartar esta opción. El continuo bombardeo con iones erosiona la superficie y aumenta su rugosidad, lo que también podría resultar en un aumento de la resistencia en superficie. Sin embargo, se ha observado un comportamiento similar durante irradiación con electrones, con una mínima producción de *sputtering* tanto en zafiro como en Wesgo [115-116]. En cualquier caso, ninguna de estas opciones es capaz de dar una explicación al aumento inicial de conductividad de la muestra.



**Figura 7.23** Comparación de la evolución de los centros  $F$  y  $F^+$  y la conductividad eléctrica superficial en función de dosis recibida - zafiro -

La conductividad eléctrica superficial previa irradiación de la alúmina tiene un componente mayoritario de tipo iónico, según los cálculos de las energías de activación (fig. 7.27) y una componente electrónica relacionada con impurezas tanto dadoras comoceptoras presentes en el material, así como otro tipo de defectos puntuales que introducen niveles permitidos en el *bandgap*, siendo las vacantes de oxígeno los más importantes. El rápido incremento de centros F como consecuencia de la irradiación, cuyos niveles de energía se encuentran muy próximos a la banda de conducción [117], produce un aumento inmediato de la conductividad (fig. 7.23). La posterior disminución correspondería con la reducción del número de centros F como consecuencia de recombinación vacante-intersticial y captura de electrones por otros defectos de la red.

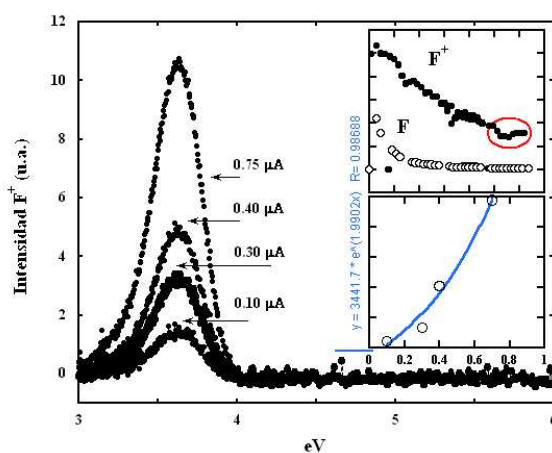
En Wesgo, donde la etapa en la que disminuye la conductividad es muy corta y menos evidente, se debe señalar su mayor contenido en impurezas (aunque de la misma pureza que Deranox (99.5 %) según el fabricante los análisis revelan un contenido mayor de impurezas en Wesgo. Ver Apéndice I) y otros defectos como responsables de las pequeñas diferencias entre este material y el resto observadas a lo largo de esta tesis. De hecho, esta alúmina ha manifestado un comportamiento anómalo, en comparación con otros tipos de alúminas, en un abundante número de experimentos y que ha sido relacionada con su menor calidad y gran tamaño de grano, siendo mucho más resistente a degradación eléctrica en volumen (RIED) bajo irradiación pero mostrando una severa degradación en superficie a dosis muy bajas e incluso en ausencia de irradiación por efecto de calentamiento en vacío, que ha hecho que Wesgo quede descartada para ciertas aplicaciones en fusión [50].

El mayor número de impurezas hace que este material parta de una conductividad inicial mucho mayor que pueda enmascarar cualquier efecto adicional por la introducción de los niveles correspondientes al centro F. Además, en comparación con los demás materiales, y según las figuras 7.18a-d, es en Wesgo donde la producción de centros F es menor, de acuerdo también con la menor cambio inicial de conductividad y probablemente debido a la participación de un mayor número de impurezas como trampas de carga que pueden inducir la transformación de F a F<sup>+</sup>.



Se observa en todos los casos (ver ejemplo para zafiro en la figura 7.23) que la emisión del centro F se extingue completamente mientras que la conductividad eléctrica solamente sufre una ligera disminución, en aparente desacuerdo con la relación establecida entre ambos. Ha de tenerse en cuenta que parte de los centros  $F^+$  se crean por doble excitación del centro F, y decaen a centros F una vez interrumpida la radiación para la medida de la conductividad. Este mecanismo, que ha sido descrito en estudios de radioluminiscencia en zafiro [64], explica la compleja dependencia de la luminiscencia de los centros F y  $F^+$  con la tasa de dosis (sublineal y supralineal respectivamente).

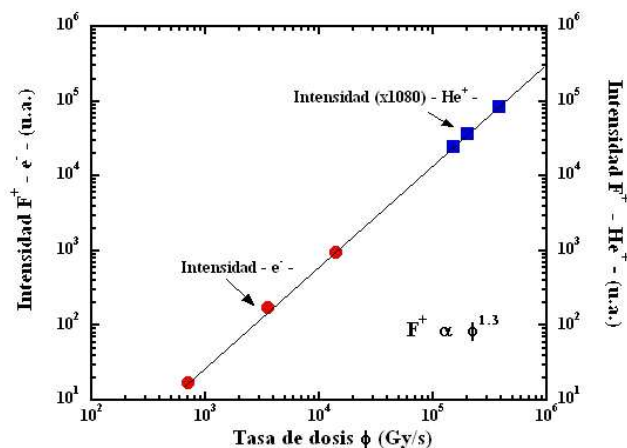
Aunque durante irradiación con iones la rápida evolución de las bandas no permite realizar medidas en función de la corriente de haz sino en la zona de alta dosis, de mayor estabilidad y cuando solamente se tiene emisión del centro  $F^+$ , la misma tendencia se observa en este caso, como muestra el ajuste de los valores de intensidad de los centros  $F^+$  en función de la tasa de dosis de la figura 7.24.



**Figura 7.24** Intensidad luminosa centro  $F^+$  en función de tasa de dosis,  $> 5 \cdot 10^{15}$  ion/cm<sup>2</sup>. Deranox

La gran similitud entre los procesos que tienen lugar durante irradiación con electrones y con iones a mayores tasas de dosis queda reflejada en la figura 7.25. En ambos casos el ajuste de los datos en función de tasa de dosis ( $\Phi$ ), una vez corregidos teniendo en cuenta la diferente sensibilidad de los sistemas ópticos (ver sección 7.3.2), da un resultado prácticamente idéntico ( $I_{F^+} \sim \Phi^{1.3}$ ) que justifica la validez de su comparación y la

conveniencia de admitir un mismo razonamiento para la creación de centros  $F^+$  a partir de centros  $F$ .

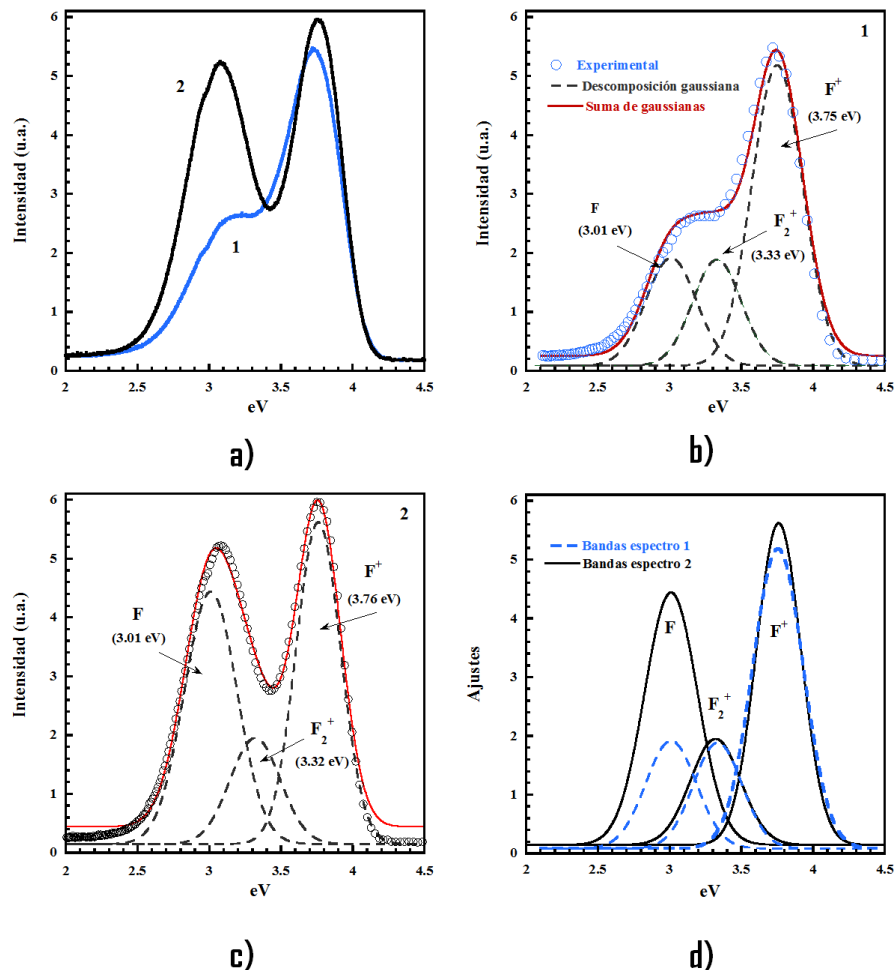


**Figura 7.25** Intensidad centro  $F^+$  en función de tasa de dosis durante irradiación con electrones e iones

La disminución de las intensidades de los centros  $F$  y  $F^+$  pese a la continua producción de desplazamientos atómicos no se puede simplemente explicar como efecto de la recombinación entre vacantes e intersticiales, más probable a mayor dosis acumulada y efecto sin duda limitante en cuanto al número máximo de vacantes en la red [118]. Tampoco se puede apuntar, como causa principal de la disminución de intensidad, a una reducción de la eficiencia de emisión causada por la progresiva distorsión de la red cristalina ya que no se observa un ensanchamiento de las bandas indicativo de una modificación importante. En los niveles de ionización y desplazamiento (creación de vacantes) que se aplican, se debe considerar la posibilidad de formación de centros  $F_2$  y/o agregados mayores. Como se ha mencionado, los centros  $F^+$  se pueden formar por doble excitación del centro  $F$ . Por similitud con observaciones en haluros alcalinos y óxido de magnesio [119] cabe pensar que éstos presentan una mayor movilidad, lo que favorece la formación de agregados de orden mayor  $F_2$ ,  $F_3$ , etc.

Un análisis detallado de los espectros de IL muestra la existencia de una pequeña banda cuya longitud de onda corresponde con la asociada al centro formado por la unión de dos vacantes de oxígeno ( $F_2^+$ ) con tres electrones atrapados. Los ajustes de los espectros de

emisión, de acuerdo a los parámetros encontrados en la literatura (posición y FWHM, tabla 7.I), dan un espectro residual que coincide con dichos centros (fig. 7.26).



**Figura 7.26** Ejemplos de emisión (a), Ajustes para el espectro 1 (b), Ajustes para el espectro 2 (c) Comparación de ajustes para los espectros 1 y 2 - Vitox -

**Tabla 7.I** Luminiscencia de los centros relacionados con vacantes de oxígeno en  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

	F	F <sup>+</sup>		F <sub>2</sub>		F <sub>2</sub> <sup>+</sup>	F <sub>2</sub> <sup>2+</sup>
Posición (eV)	3.00	3.75	3.8	1.49	3.85	3.26	2.21
FWHM (eV)	0.41	0.38	0.34				
Ref.	[120]	[121]	[122]	[123]	[124]		

No se observan di-vacantes con 4 electrones o centros  $F_2$ , cuya excitación, debido a la alta tasa de ionización puede dar lugar a  $F_2^+$ , de la misma manera que favorece la formación de centros  $F^+$  a partir de centros  $F$  y cuya longitud de onda, no obstante, cae dentro del rango de menor sensibilidad del detector. La emisión procedente de centros  $F_2$ ,  $F_2^+$  es en general débil, debido no solo a la existencia de transiciones de des-excitación no radiativas, sino también a la rápida progresión de éstos, con una gran sección eficaz de captura de más centros  $F$  a órdenes mayores y que limita su tiempo de vida [125]. Su identificación incluso en condiciones mucho más estables y con mayor sensibilidad de detección en esta zona del espectro no es sencilla, como corroboran experimentos realizados en zafiro bajo irradiación con electrones y en los que dicha emisión, de muy baja intensidad, solo es observable en condiciones muy concretas de temperatura y bajo la aplicación de un campo eléctrico [126].

Los centros  $F_2$  se pueden producir por procesos puramente estadísticos por desplazamiento del ion en las proximidades de un centro  $F$  previo, y por difusión y agregación de centros individuales. Como cualquier proceso difusivo, este último mecanismo depende de la temperatura, si bien se ha señalado la posibilidad de un tipo de difusión inducida por radiación únicamente dependiente de la tasa de dosis [125] cuyo efecto será el dominante en este caso, como se verá más adelante.

Estos defectos actúan como centros de nucleación de agregados mayores ( $F_3$ ,  $F_4$ ,  $F_n$ ) de cuya emisión luminiscente no se tiene constancia y que provocan la precipitación de coloides, para cuya formación han sido propuestos diversos modelos [127-128].

El mecanismo de producción de coloides es complejo. La difusión de centros  $F$  puede resultar en su agregación o en su recombinación con oxígeno intersticial, de esta manera restableciendo el orden original en la red. Por encima de cierta concentración de centros  $F$  [129] la tasa de recombinación da lugar a un equilibrio dinámico en el número de vacantes. La formación de coloides requiere de una elevada concentración de centros  $F$  estables, por tanto de oxígeno intersticial atrapado en impurezas, dislocaciones u otro tipo de defectos.

En nuestro caso, el mecanismo de producción de coloides se consolida debido a los procesos de *sputtering* superficial en irradiación de óxidos metálicos en vacío, que han demostrado favorecer la eyección del ion oxígeno frente al Al a pesar de tener una energía de desplazamiento mayor [130]. La red deficitaria en oxígeno puede distorsionarse dando lugar a diferentes fases de alúmina, AlO, Al<sub>2</sub>O e incluso a la formación de partículas metálicas de aluminio (coloides) [126].

Experimentalmente, se ha observado el crecimiento de coloides metálicos en alúmina durante irradiación con iones He<sup>+</sup> de 100 keV [131] y con electrones [126], al mismo tiempo que se detecta la degradación de sus propiedades eléctricas en volumen. La información disponible acerca de la conductividad eléctrica de coloides, que no hay que olvidar se sitúan en el rango de las nanoestructuras es muy limitada. Sin embargo, pequeñas partículas metálicas parecen capaces de dominar las propiedades eléctricas del material a partir de cierta dosis. La conductividad asociada a coloides metálicos es función tanto de su número como de su tamaño. El modelo normalmente aceptado para introducir el aumento de conductividad eléctrica con la precipitación de coloides se ha desarrollado para haluros alcalinos en base a la emisión termoiónica de electrones de la superficie del coloide a la banda de conducción del cristal en el que se encuentra embebido. Jain y Sootha [132] dan una expresión para esta conductividad originada por coloides en función del área superficial de todas las partículas coloidales por unidad de volumen (S), la función de trabajo del metal ( $\Phi$ ) y de la afinidad electrónica del cristal ( $\chi$ ):

$$\sigma_{col} \sim T^{3/2} S \cdot \exp[-(\Phi - \chi/kT)]$$

En el caso de la  $\alpha$ -alúmina esta expresión, modificada bajo el supuesto observado experimentalmente de la existencia de zonas de fase  $\gamma$  como interfase entre  $\alpha$ -alúmina y el coloide, se ha relacionado con el aumento de la conductividad eléctrica en volumen durante irradiación con electrones de zafiro [133].

En los procesos de degradación eléctrica superficial y cambios en la luminiscencia se encuentran involucrados otros defectos presentes, como impurezas, que pueden actuar

como trampas de oxígeno, además de jugar un papel activo en los procesos de transferencia de carga. La disminución de la intensidad desde el inicio de la irradiación de bandas relacionadas con impurezas (Cr, Fe o Ti) se debe probablemente a cambios de valencia en éstas por captura o cesión electrónica. Por ejemplo, es conocida la transformación  $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{2+}$  que puede asistir la formación de centros  $\text{F}^+$  a partir de centros F. Cambios en los estados de carga de ciertas impurezas pueden llevar a la cesión de electrones, favoreciendo la formación de centros F y  $\text{F}^+$  a partir de vacantes existentes y/o competir con éstas en la captura electrónica, todo ello dando lugar a una evolución  $\text{F}^+/\text{F}$  característica de cada material, de acuerdo con su diferente contenido en impurezas.

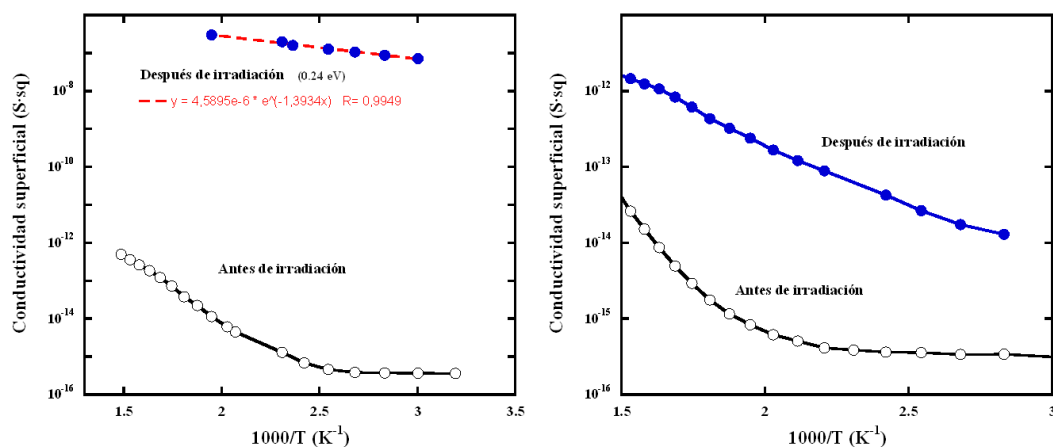
A pesar del papel mediador de las impurezas en la formación de centros  $\text{F}^+$  y por tanto en el proceso de degradación, éste debe ser entendido como secundario. El nivel de impurezas en estos materiales, del orden de ppm (0.1 % de impurezas,  $\sim 10^{26}$  impurezas/ $\text{m}^3$ , en un espesor de  $0.2 \mu\text{m} \sim 10^{14}$ ) es superado rápidamente por el número de vacantes, teniendo en cuenta la altísima tasa de producción por segundo simulada por SRIM en el material teórico de  $\sim 0.02 \text{ vac}/\text{\AA} \cdot \text{ion}$ , que para un flujo de iones de  $10^{16} \text{ ion}/\text{m}^2\text{s}$  da  $\sim 2 \cdot 10^{24} \text{ vac}/\text{m}^3\text{s}$ .

#### 7.4.2 Medidas en función de la temperatura

Los experimentos descritos en la sección anterior han sido repetidos a  $100^\circ\text{C}$  y  $200^\circ\text{C}$ , temperaturas dentro del rango característico para aislantes en aplicaciones de fusión. También se han realizado algunos ejemplos a  $400^\circ\text{C}$  para comprobar el efecto de una temperatura mayor. El calentamiento de las muestras permite en primer lugar el cálculo de energías de activación de la conductividad eléctrica superficial. El estudio de las curvas de conductividad eléctrica en función de la temperatura aporta información acerca del tipo de conductividad (iónica o electrónica) predominante.

En las muestras no irradiadas (en los ejemplos de la figura 7.27a y b, con ‘círculos abiertos’), se observan dos contribuciones a la conductividad; de carácter iónico por

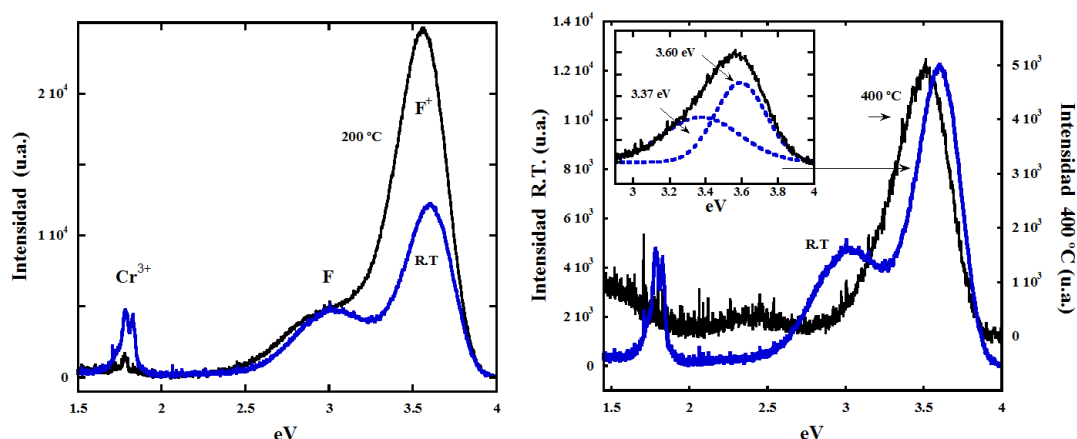
encima de  $\sim 200$  °C con energías de activación del orden de 1 eV, y de tipo electrónico con energías de activación muy bajas  $\sim 0.2$  eV.



**Figura 7.27** Representación tipo Arrhenius de la corriente eléctrica en función de la temperatura antes y después de irradiación a 400 °C. Vitox (a) y zafiro (b)

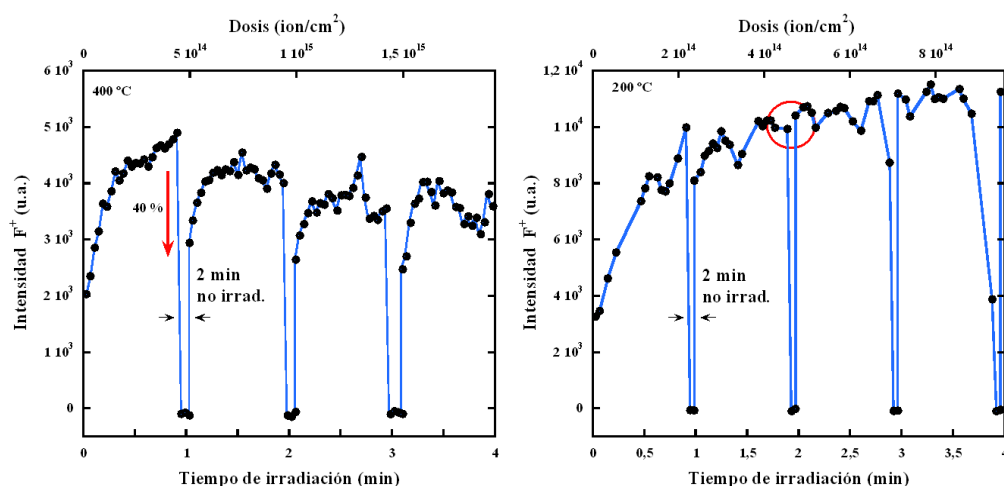
En la zona de baja temperatura, en la que el control de la temperatura durante el calentamiento es más dificultoso y las medidas se sitúan cerca del límite de sensibilidad del sistema, se ha comprobado este valor durante el periodo de enfriamiento previo de las muestras una vez abierto el circuito de refrigeración (de 25 °C a 8 °C). En la misma figura se muestra, en ‘círculos sólidos’, la conductividad eléctrica durante el enfriamiento de las muestras tras irradiación que, según el rango de energías de activación, en todos los casos  $< 0.5$  eV, es de tipo electrónico.

El aumento de temperatura de 20 a 200 °C no produce cambios llamativos en la estructura de bandas de emisión. Una posible reducción de la intensidad (quenching térmico) queda enmascarada por pequeñas variaciones en el haz de iones (fig. 7.28a). Sin embargo, en las irradiaciones llevadas a cabo a 400 °C (fig. 7.28b) los espectros de luminiscencia carecen de emisión de centros F (o es muy débil), y la emisión de Cr<sup>3+</sup> es apenas detectable. Además, son observables dos bandas adicionales, centradas en 1.5 y 2.4 eV, que coinciden con las de los centros F<sub>2</sub> y F<sub>2</sub><sup>2+</sup> (tabla 7.I). Como se observa en los ajustes en el recuadro de la figura 7.28b, el aparente desplazamiento del pico correspondiente a F<sup>+</sup> puede deberse a una mayor contribución de los centros F<sub>2</sub><sup>2+</sup>, en torno a 3.4 eV.



**Figura 7.28** Comparación de espectros de IL tomados a R.T.- 200 °C (a) R.T.- 400 °C (b) - Vitox -  
(Espectros tomados para una dosis en torno al máximo de intensidad de los centros F y F<sup>+</sup>)

El desarrollo de las bandas con tiempo de irradiación es semejante en todos los casos al trazado a temperatura ambiente. En la figura 7.29 el registro de luminiscencia en la longitud de onda correspondiente al centro F<sup>+</sup> durante los primeros minutos de irradiación en Vitox a 400 °C muestra cierta recuperación de su intensidad entre los intervalos de medida (sin haz). Esto indica la existencia de procesos de recombinación vacante-intersticial que no se observan a menor temperatura, como muestra la figura adjunta correspondiente a una irradiación de Vitox a 200 °C.



**Figura 7.29** Recuperación de la luminiscencia durante irradiación a 400 °C (a), y comportamiento habitual de la luminiscencia después de los intervalos de medida a T < 400 °C - Vitox -



A una temperatura suficientemente alta, la movilidad del oxígeno intersticial facilita su recombinación con las vacantes, disminuyendo por tanto su concentración. Se ha situado la temperatura de *annealing* de centros F en alúmina en  $\geq 200$  °C [134], por lo que se espera un tipo de recuperación como el que se observa en la figura.

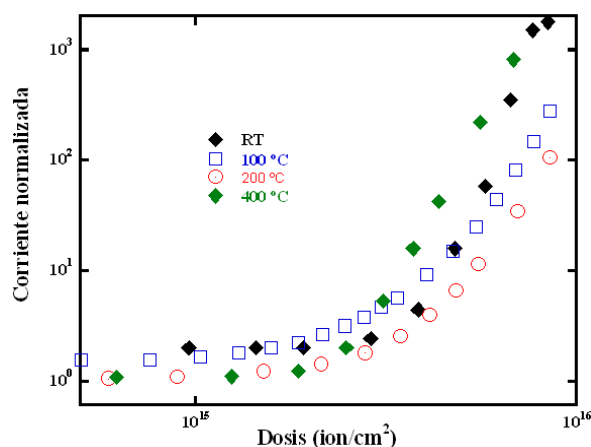
La estabilidad del oxígeno intersticial en alúmina en función de la temperatura ha sido analizada siguiendo el modelo establecido para haluros alcalinos que relaciona el crecimiento de los centros F con la captura y liberación del oxígeno intersticial en trampas de distintas energías de activación que establece la siguiente relación [135]:

$$n_F \sim (1 - e^{-t/\tau})$$

En dicho trabajo se da un valor para el tiempo de vida medio del oxígeno intersticial a 400 °C de  $\tau \sim 350$  s. En nuestro caso, para un periodo de tiempo de dos minutos, la disminución en la concentración de vacantes es de un 40 %, lo que da un tiempo de vida medio de  $\tau = 230$  s, reflejando el buen acuerdo entre ambos resultados. La recombinación vacante-intersticial es menos importante cuanto mayor es la dosis, de acuerdo con los mecanismos de pérdida de oxígeno y formación de agregados de vacantes. Tanto la luminiscencia como la degradación de la conductividad eléctrica siguen un desarrollo similar que a menores temperaturas.

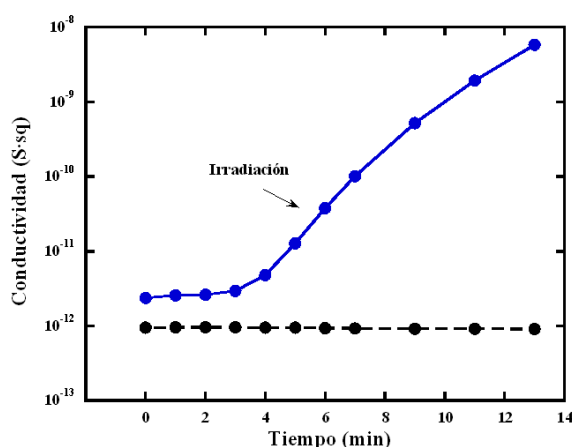
A continuación, se muestran los datos de conductividad eléctrica superficial en función de dosis en irradiaciones a distintas temperaturas:

En la figura 7.30 se presenta la conductividad superficial en función de la dosis en muestras de Wesgo irradiadas a 20, 100, 200 y 400 °C (datos normalizados a los valores iniciales). Los resultados indican que la temperatura de irradiación no es importante en el proceso de la degradación de este material en el rango examinado en comparación con la altísima tasa de dosis utilizada.



**Figura 7.30** Conductividad eléctrica superficial en función de dosis irradiado a 20, 100, 200 y 400 °C - Wesgo -

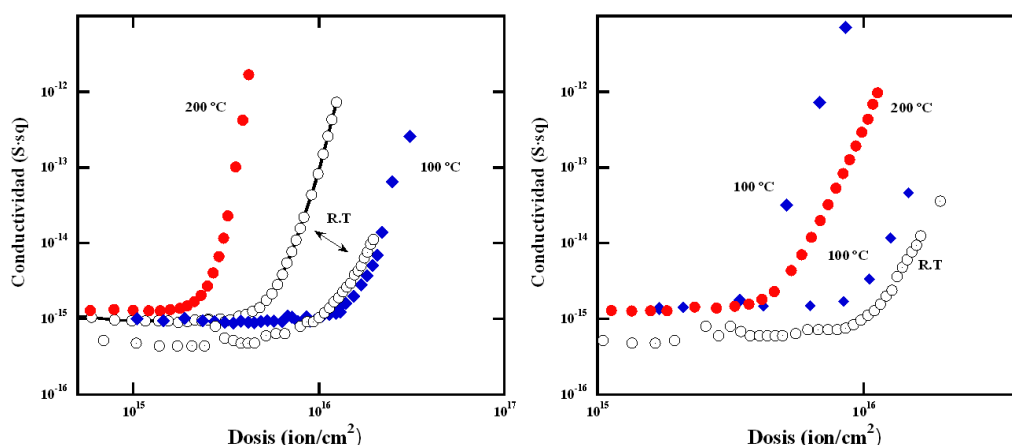
En ausencia de radiación, se pueden producir vacantes de oxígeno por calentamiento en una atmósfera reductora, por lo que es posible que, sobre todo a mayor temperatura, este mecanismo se sume al producido por la irradiación. Para comprobar la importancia de este efecto, se ha mantenido una muestra de Wesgo a 400 °C realizándose las mismas medidas que en un experimento usual. La comparación con los resultados de las mismas medidas durante irradiación permite asegurar que la reducción producida por el calentamiento hasta esta temperatura es insuficiente para la producción del daño observado (fig. 7.31).



**Figura 7.31** Corriente eléctrica en función del tiempo a 400 °C con y sin irradiación - Wesgo -

En los demás materiales, no se ha observado una influencia clara en el proceso de degradación eléctrica en función de la temperatura, pero sí una mayor susceptibilidad en las medidas a las condiciones de irradiación. En la figura 7.32 se presentan como ejemplo

algunos resultados de conductividad en función de dosis en experimentos realizados a 20, 100 y 200 °C en Deranox y zafiro. En ambos casos, la degradación eléctrica superficial es muy similar independientemente de la temperatura, y existe cierta dispersión en los resultados que pone de manifiesto la dificultad en el control de las condiciones experimentales, limitando su reproducibilidad.

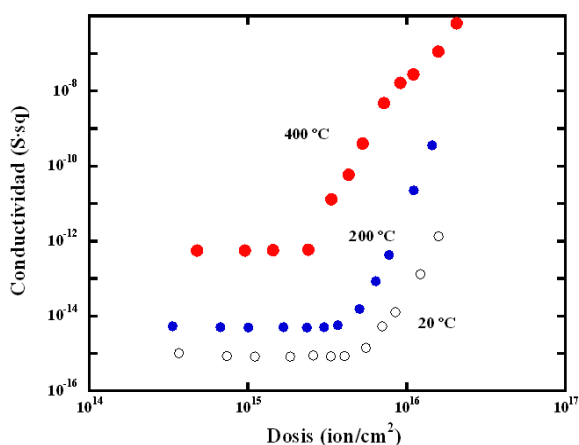


**Figura 7.32** Conductividad eléctrica superficial en función de dosis a 20, 100 y 200 °C, zafiro (a) y Deranox (b).

Entre los factores que pueden jugar un papel importante en la degradación, figuran elementos sobre los que se tiene mayor o menor grado de control: estado de la superficie (pulido, limpieza), estado de los electrodos depositados y su correcta manipulación, etc. Fundamentalmente la uniformidad del haz y su intensidad, estrechamente relacionadas entre sí, son difíciles de mantener incluso durante irradiación y constituyen la mayor fuente de variación de las condiciones experimentales.

La comparación, tanto de los resultados a diferentes temperaturas, como de posibles diferencias entre cada uno de los materiales, requiere del máximo control de los parámetros de irradiación. Dada la dificultad en la reproducción de las condiciones de haz se han realizado algunos experimentos dentro de una misma sesión en la que no se detiene la extracción del haz de iones, una vez estable.

En el ejemplo que representa la figura 7.33, tres muestras han sido implantadas a 20, 200 y 400 °C en las condiciones de haz lo más parecidas posibles. La evolución de la conductividad es similar entre 20 y 200 °C, mientras que a 400 °C la degradación comienza a una dosis menor. Aunque de acuerdo con la figura 7.29 hay evidencia de cierta recuperación por efecto de la temperatura debido a la mayor probabilidad de recombinación, no es obvio (menos en el rango de 20 a 200 °C) que una mayor o menor temperatura sea beneficioso en el proceso de degradación. De hecho, el ejemplo de la figura 7.33 muestra cómo a temperaturas suficientemente altas hay una tendencia a una degradación más rápida. La observación de una banda de luminiscencia adicional en el caso de alta temperatura (fig. 7.28b) en la zona de los centros  $F_2^{2+}$  podría ser indicativo de un aumento significativo de los procesos de agregación a esta temperatura.



**Figura 7.33** Conductividad eléctrica superficial en función de dosis de irradiación a 20, 200 y 400 °C - Vitox -

El efecto de la temperatura en la agregación de centros F debe ser muy pequeño en comparación con el producido por la altísima tasa de ionización y desplazamiento, siendo dominante los procesos de difusión inducidos por radiación frente a temperatura. Por tanto, para la determinación del efecto de la temperatura los experimentos deberían realizarse en condiciones de menor tasa de dosis.

La dinámica de los procesos de creación de defectos y su recombinación es compleja. Un aumento de temperatura puede favorecer su recombinación pero también la movilidad

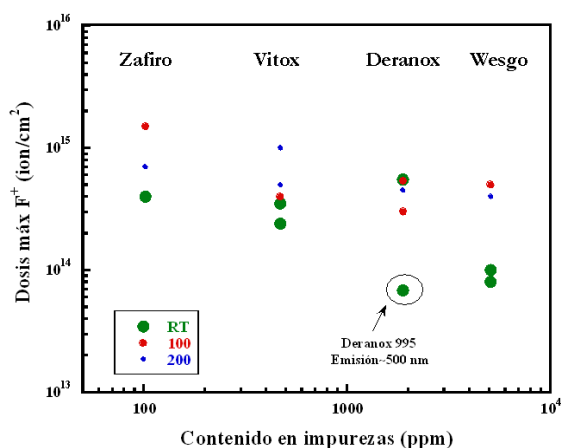
de vacantes, favoreciendo su agregación y por tanto produciendo el efecto contrario. Pequeñas variaciones de tasa de dosis y temperatura influyen en el resultado.

Siguiendo el modelo basado en la luminiscencia, se puede describir el complicado equilibrio entre ambos aspectos. La concentración de centros F con tiempo de irradiación es función de la tasa de desplazamiento, de los procesos de recombinación vacante-intersticial y de agregación de vacantes:

$$[F(t,D,T)] = [F]_0 + D \cdot t - R(t,D,T) - A(t,D,T)$$

La producción de centros F por unidad de tiempo está definida por la tasa de dosis (D). Tanto los procesos de recombinación (R) y agregación (A) dependen de una forma compleja de la temperatura (T), dosis (t) y tasa de dosis. El primero es función de la movilidad del oxígeno intersticial y aumenta con la temperatura, siendo a partir de 200 °C especialmente importante y también de su disponibilidad, lo que depende de su producción (tasa de dosis) y de la difusión del oxígeno hacia la superficie debido al gradiente de concentración producido por el *sputtering* preferencial. Los distintos mecanismos para la agregación de vacantes son función a su vez de diferentes parámetros. La producción de centros F<sub>2</sub> por procesos puramente estadísticos depende del número preexistente de vacantes por lo que aumenta con dosis y es función inversa de la tasa de recombinación. La contribución por difusión de vacantes por efecto de la temperatura se puede considerar independiente de ésta en este régimen ya que la movilidad de las vacantes requiere de más de 900 °C, siendo más importante en este caso la difusión por efecto de la radiación.

El escaso volumen de datos tomados en condiciones perfectamente estables impide dar respuesta a cuestiones como cuál es el material más resistente a la degradación, o cuál es la temperatura más favorable. Solamente se ha observado una cierta tendencia hacia una mayor dosis necesaria para alcanzar el máximo de los F<sup>+</sup> cuanto menor es el contenido en impurezas de cada material (fig. 7.34).



**Figura 7.34** Dependencia de la dosis necesaria para alcanzar el máximo de emisión de  $F^+$  en función del contenido en impurezas a 20, 100 y 200 °C

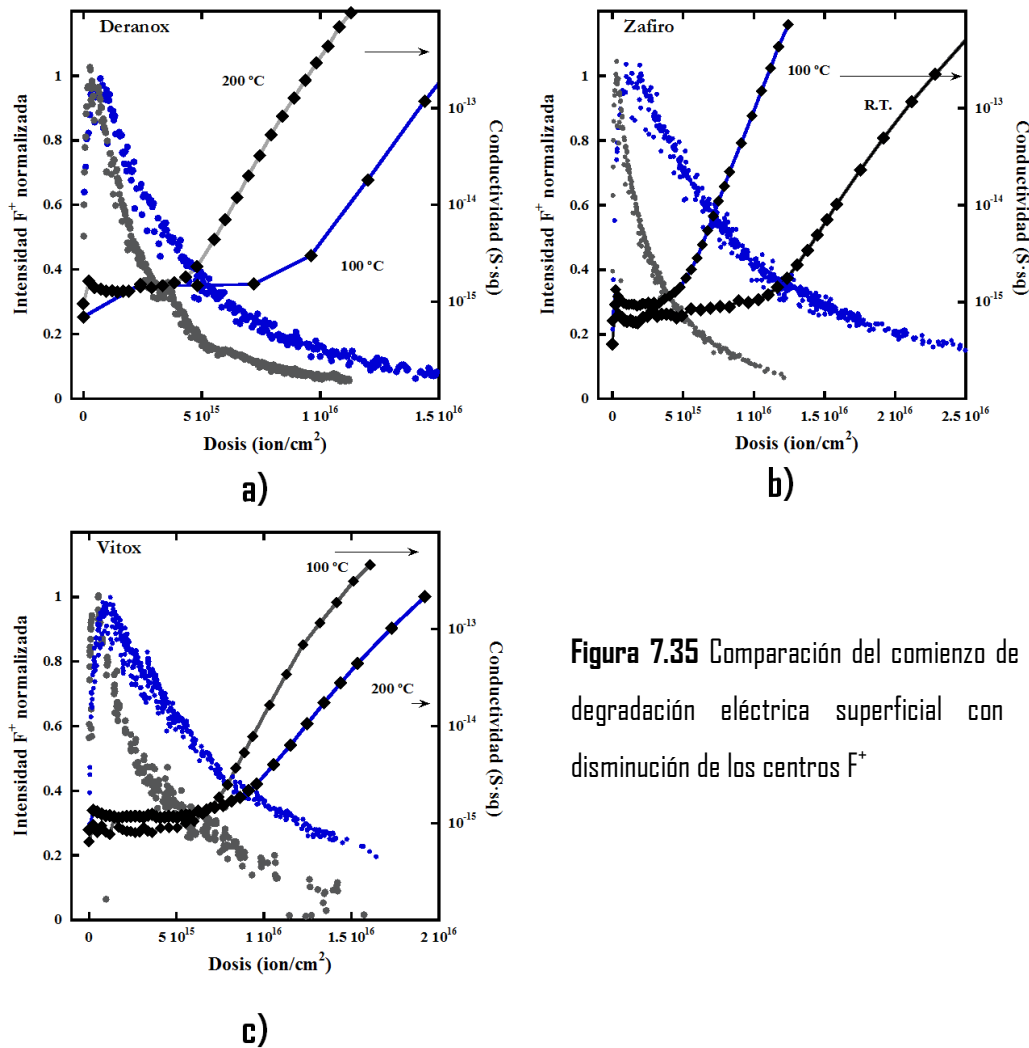
El punto señalado con un círculo corresponde a un caso concreto de Deranox en el que se ha observado la banda de luminiscencia en 2.3-2.4 eV (510-540 nm), relacionada con mayor cantidad de impurezas, en un material de composición heterogénea como demuestran los análisis SEM- EDX. Se ha mencionado anteriormente que algunas impurezas pueden asistir la formación de centros  $F^+$  a partir de centros  $F$  y que éstas pueden actuar como trampas de oxígeno, favoreciendo en cualquier caso su agregación y acelerando por tanto el proceso, lo que apunta a una mayor susceptibilidad a la degradación de los materiales con mayor contenido en impurezas.

Tanto las dificultades experimentales como la gran cantidad de parámetros a tener en cuenta en el proceso de degradación superficial destacan la utilidad de la luminiscencia como método predictivo.

En los numerosos experimentos realizados en cada uno de los cuatro materiales se han obtenido resultados similares en todos ellos, con algunas fluctuaciones y diferencias en la dosis necesaria para la detección de la degradación que han sido vinculadas con la falta de uniformidad e inestabilidad en el haz existente aun con las medidas tomadas a este respecto.

Mientras que en Wesgo la elevada conductividad eléctrica inicial debido a su mayor contenido en impurezas dificulta la determinación del punto donde entran en acción

otros mecanismos que introducen una conductividad eléctrica adicional, en Deranox, Vitox y zafiro el comienzo de la degradación eléctrica superficial es fácilmente identificable y tiene lugar una vez ha disminuido la banda asociada al centro  $F^+$  entre un  $\sim 60$ - $80$  %, como se observa en los ejemplos de la figura 7.35.



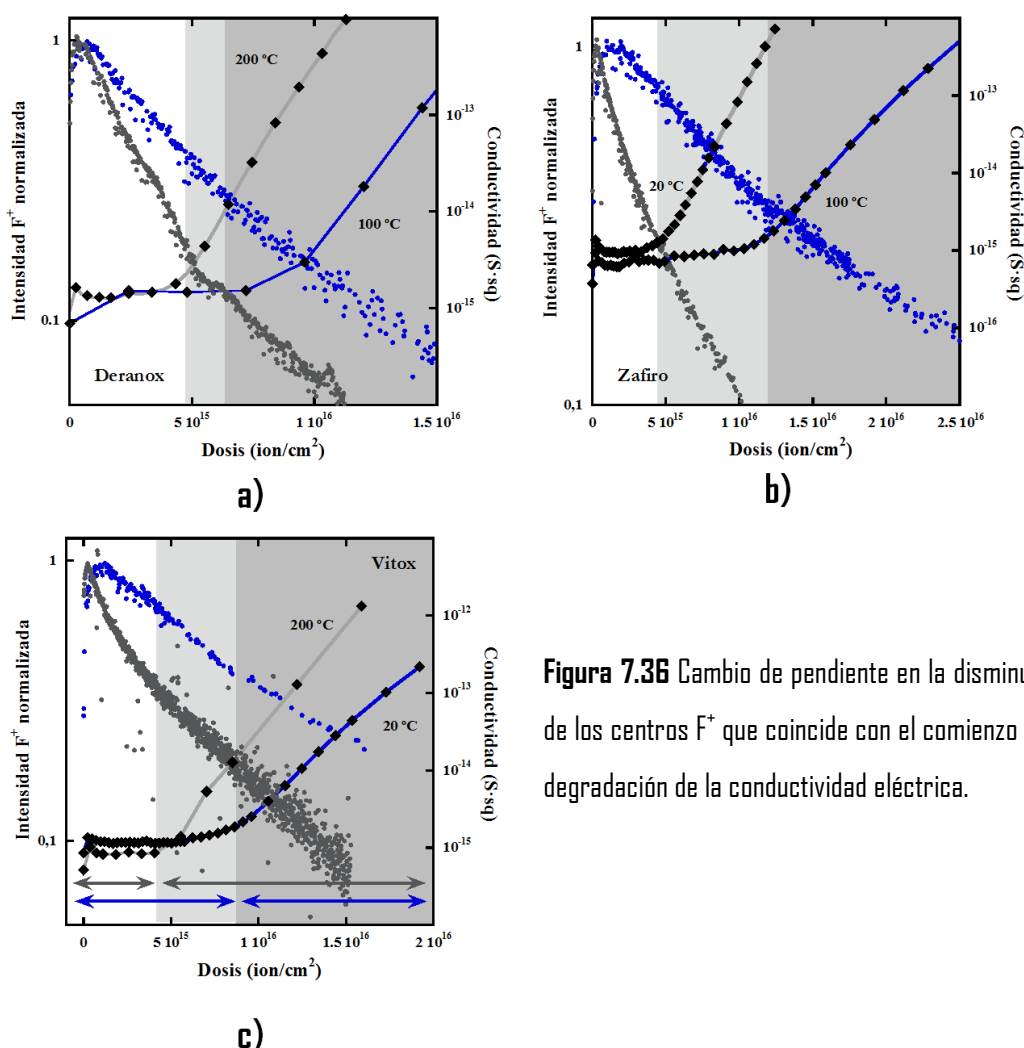
**Figura 7.35** Comparación del comienzo de la degradación eléctrica superficial con la disminución de los centros  $F^+$

En los ejemplos mostrados el máximo de emisión de los centros  $F^+$  tiene lugar en torno al primer minuto de irradiación por lo que, con la tasa de daño por desplazamiento estimada en  $\sim 2.5 \cdot 10^{-5}$  dpa/s ( $10^{12}$   $\text{ion}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ ), ocurre con una dosis de  $3 \cdot 10^{-4}$  dpa. El número de vacantes de oxígeno, teniendo en cuenta el número de iones por centímetro cúbico en la red de  $7 \cdot 10^{22}$   $\text{cm}^{-3}$  es de  $\sim 2 \cdot 10^{19}$   $\text{cm}^{-3}$  o  $2 \cdot 10^{25}$   $\text{m}^{-3}$ , es decir, del orden del límite establecido por Pooley [118].

Suponiendo que el máximo de la emisión de los centros F se alcanza cuando se produce un equilibrio dinámico entre los procesos de creación de vacantes y su recombinación con oxígeno intersticial, la progresiva disminución debe responder principalmente a la sucesiva agregación de vacantes favorecida por la baja disponibilidad del oxígeno intersticial, como reafirma la observación de centros  $F_2$  (fig. 7.26).

La conductividad eléctrica superficial comienza una degradación importante cuando la emisión de los centros  $F^+$  se ha reducido en más de un 50 %, es decir, cuando aproximadamente  $1 \cdot 10^{19}$  vacantes por centímetro cúbico se encuentran en forma de al menos  $F_2$ . En las zonas próximas a los agregados de vacantes la ausencia de este soporte implicaría el colapso de los iones de aluminio y la formación de coloides.

Si representamos la intensidad de los centros  $F^+$  en función de dosis de irradiación en un eje semilogarítmico se pueden observar distintas fases (en general dos) en su evolución que se relacionan inmediatamente con las etapas descritas para la conductividad eléctrica (fig. 7.36).

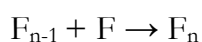


**Figura 7.36** Cambio de pendiente en la disminución de los centros  $F^+$  que coincide con el comienzo de la degradación de la conductividad eléctrica.



Considerando, como se ha señalado anteriormente, la disminución de luminiscencia como consecuencia de la agregación de vacantes de oxígeno y sin la tener en cuenta los efectos de la temperatura en la difusión en el intervalo estudiado, ésta tiene lugar principalmente por dos mecanismos: por un tipo de difusión de corto alcance inducido por radiación y por un proceso puramente estadístico, cuando un nuevo centro se produce junto a uno ya existente.

La formación de agregados de vacantes sigue la siguiente ecuación:



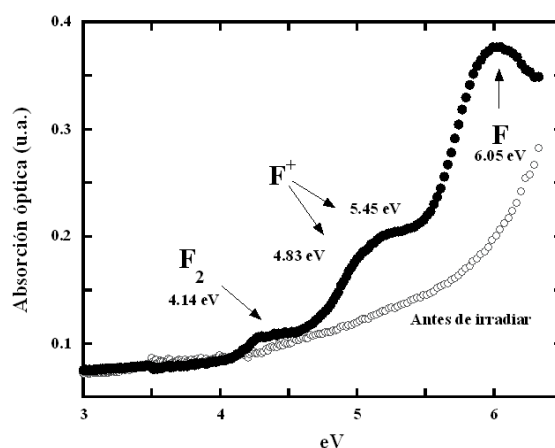
Ambos procesos son más eficientes a mayor tasa de dosis, y dependen de la concentración de centros  $[F_{n-1}]$ . De cualquier forma, el crecimiento de agregados  $F_n$  debe seguir una secuencia ordenada de la forma  $F \rightarrow F_2 \rightarrow F_3 \rightarrow F_4 \dots \rightarrow F_n$  con la consecuente disminución de los centros individuales. La creación de centros  $F_2$  supone la extinción inmediata de dos centros  $F$ , mientras que la creación de centros  $F_n$  ( $n > 2$ ) tan solo se elimina un centro  $F$ . Por lo tanto parece razonable que en la etapa temprana del proceso de agregación la disminución de los centros  $F^+$  observada en la luminiscencia sea mucho más acusada, puesto que la nucleación de los agregados comienza con la formación de las di-vacantes de oxígeno. En el momento en el que el número de centros  $F_2$  es suficientemente alto, aumenta la probabilidad de formación de centros  $F_3$  y así sucesivamente. Cuando existe una fracción considerable de éstos en forma  $F_n$  ( $n \geq 3$ ) la rapidez de disminución de centros  $F$  disminuye, coincidiendo con el comienzo de la formación de coloides.

Para confirmar la formación de coloides, se han realizado medidas de absorción óptica en las muestras de zafiro antes y después de implantación. Estos análisis, que no han podido repetirse en las alúminas poli-cristalinas debido a su opacidad, corroboran la presencia de centros  $F$  y  $F^+$  y  $F_2$  a dosis  $\sim 10^{14}$  ion/cm<sup>2</sup> y la formación de coloides a dosis más elevadas ( $> 10^{15}$  ion/cm<sup>2</sup>). En la tabla 7.II se han recogido los datos disponibles en la literatura referentes a la posición y anchura de las bandas de absorción asociadas a defectos en zafiro para una mejor interpretación de los resultados.

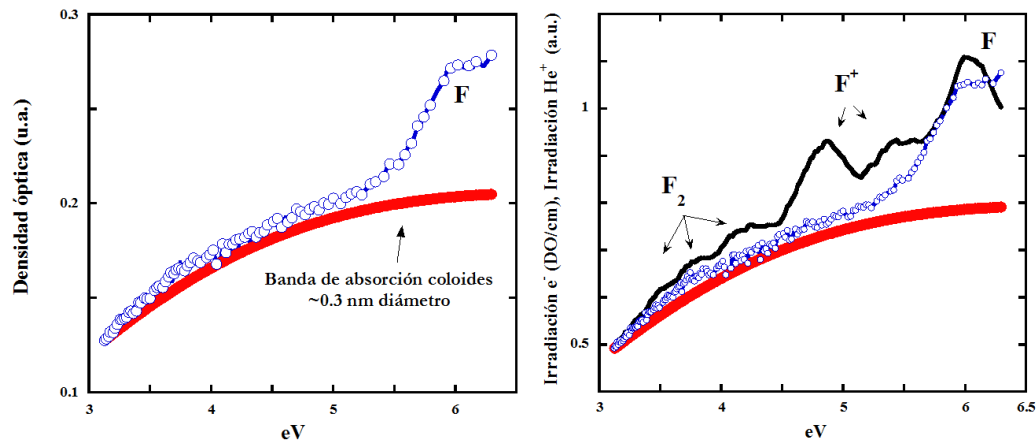
**Tabla 7.11** Posición/anchura de los picos de absorción de los centros relacionados con vacantes de oxígeno en  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 

	F	F <sup>+</sup>			F <sup>2+</sup>	F <sub>2</sub>				F <sub>2</sub> <sup>+</sup>
Posición (eV)	6.05	4.8	5.41	6.3	6.4	3.46	3.74	4.1	3.37	2.8
FWHM (eV)	0.67	0.27	0.32	0.2		0.18	0.23	0.2	---	0.28
Ref.		[136]			[137]	[121]	[123]			

El espectro de absorción de zafiro irradiado hasta una dosis de  $\sim 10^{14}$  ion/cm<sup>2</sup> de la figura 7.37 presenta los picos característicos de los centros F y F<sup>+</sup> y una pequeña banda entre 4.36 - 4.5 eV, energías correspondientes a centros F<sub>2</sub>.

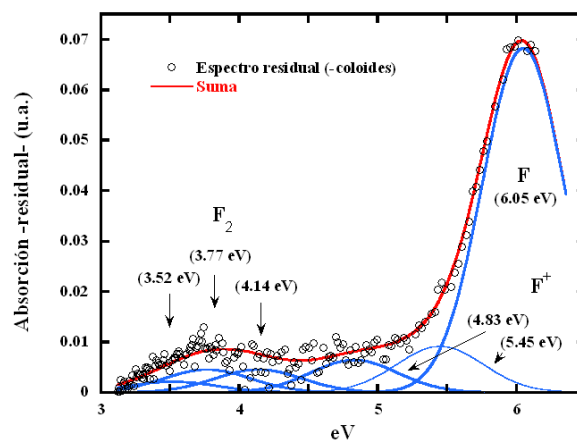
**Figura 7.37** Espectros de absorción antes y después de irradiación con He<sup>+</sup> a 45 keV, 20 °C,  $\sim 10^{14}$  ion/cm<sup>2</sup> - zafiro -

En muestras irradiadas a dosis mayores se observa claramente la banda asociada a centros F, confirmando su presencia después de la extinción de su banda de luminiscencia, y el decaimiento de centros F<sup>+</sup> a F al suspender la irradiación. En la figura 7.38a se ha representado el espectro de absorción de una muestra irradiada con iones He<sup>+</sup> de 47 keV hasta  $8 \cdot 10^{14}$  ion/cm<sup>2</sup> ( $2 \cdot 10^{13}$  ion/cm<sup>2</sup>s, 10 °C) respecto a una muestra no irradiada que se toma como referencia indicándose, además de la banda F, un fondo de absorción que se puede relacionar con la formación de pequeños coloides metálicos.



**Figura 7.38** (a) Densidad óptica debida a coloides tras irradiación con iones  $\text{He}^+$   $\sim 8 \cdot 10^{14}$  ion/cm<sup>2</sup> (0.02 dpa) - zafiro - (b) Densidad óptica por cm de irradiado con electrones [126] a  $\sim 4 \cdot 10^{-5}$  dpa - zafiro -

Esta banda ha sido identificada anteriormente en irradiaciones de zafiro con electrones (cuyos resultados se muestran en la figura adjunta 7.38b) señalándose su relación con coloides metálicos de acuerdo con estudios teóricos que fijan bandas de extinción óptica de partículas metálicas de Al en zafiro entre 4.59 y 5.64 eV [126]. Por comparación de las figuras 7.38a y 7.38b se ha podido estimar la concentración y tamaño de los coloides a una dosis que coincide con la necesaria para el comienzo de la degradación eléctrica superficial. En el trabajo referido anteriormente se determina, a partir de la anchura de la banda y según ajustes basados en la teoría de Mie [138], un tamaño de partícula de aproximadamente 0.3 nm de diámetro, es decir una formación de  $\sim 5$  átomos de Al en FCC, y que podemos admitir por semejanza en nuestro caso.

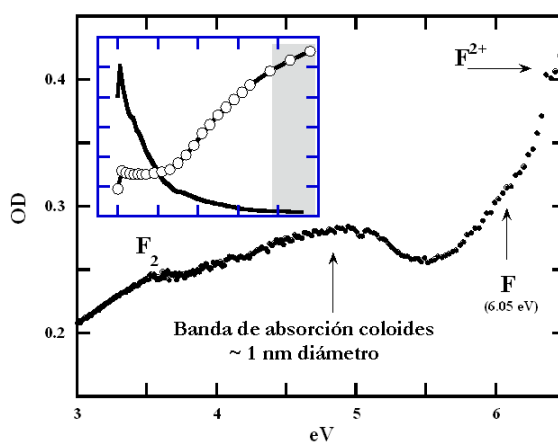


**Figura 7.39** Espectro residual de absorción una vez sustraído la contribución debida a coloides.

El espectro que resulta de la sustracción de la banda de absorción coloidal puede ajustarse respecto a las bandas de  $F$ ,  $F^+$  y  $F_2$  utilizando parámetros similares a los utilizados para el ajuste de las bandas que se producen mediante irradiación con electrones (figura 7.39).

Así mismo, se calcula una fracción volumétrica de aproximadamente  $3.7 \cdot 10^{-6}$  conforme a la densidad óptica que corresponde con una concentración de coloides de  $\sim 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ . En el caso de la irradiación con iones, no es posible definir con exactitud la densidad óptica por unidad de longitud debido a la no uniformidad del espesor afectado, pero por comparación y teniendo en cuenta que la profundidad máxima de  $\sim 160 \text{ nm}$  de los iones  $\text{He}^+$  en alúmina se estima una fracción volumétrica de  $\sim 6 \cdot 10^{-2}$ , cuatro órdenes de magnitud superior, es decir, se tiene un  $\sim 6 \%$  de volumen en forma de coloides.

De la misma manera, se ha podido relacionar el espectro de absorción de zafiro irradiado a dosis  $> 10^{15} \text{ ion/cm}^2$  con el progresivo aumento de tamaño de los coloides. El espectro de absorción óptica de la figura 7.40 corresponde a una muestra de zafiro irradiada a dosis  $\sim 10^{16} \text{ ion/cm}^2$ , cuando la emisión de los centros  $F^+$  ha disminuido en un 98 % y comienza a producirse la saturación degradación superficial eléctrica (figura adjunta). En ésta, el fondo de absorción obtenido con una dosis menor da lugar a una banda más definida en torno a los 5 eV, de acuerdo modificaciones de la teoría de Mie para coloides pequeños (radio inferior a 10 nm), que introducen autores como Doyle y Agarwall [139] o Kreibig y Fragstein [140], y que predicen un estrechamiento para la banda de absorción asociada a coloides en función de su diámetro.



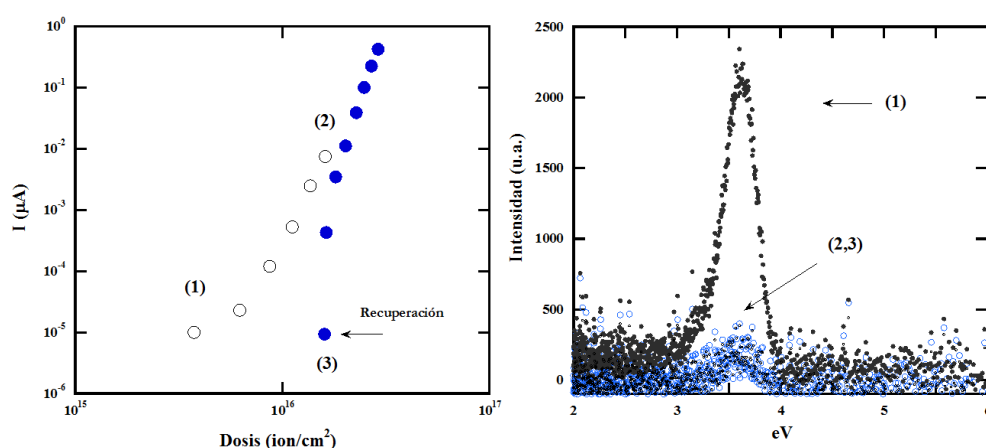
**Figura 7.40** Espectro residual de absorción (antes/después de irradiación ( $\text{He}^+$ ,  $\sim 1 \cdot 10^{16} \text{ ion/cm}^2$ , 0.25 dpa) - zafiro -

Además, aparece una banda a unos 6.4 eV que algunos estudios asocian con la excitación de vacantes de oxígeno neutras en alúmina [137] y que está estrechamente relacionada con los coloides. El crecimiento de los mismos está supeditado no solo a la presencia de vacantes de oxígeno (es necesaria la ausencia de oxígeno para el colapso de la red), sino que el principio de conservación de carga en el proceso de transformación  $F \rightarrow F^{2+} + 2e^-$  sugiere la formación de aluminio metálico a partir del  $Al^{3+}$  de la red.

### 7.4.3 Tratamientos térmicos. Recuperación de las propiedades eléctricas y ópticas.

Se ha advertido una mejora en el carácter aislante de algunas de las muestras irradiadas tras un periodo de tiempo, que podría estar relacionada con la recombinación de defectos a temperatura ambiente o a la re-incorporación de oxígeno una vez se introduce aire en el sistema de alto vacío.

La primera curva de la figura 7.41a, entre los puntos (1) y (2), corresponde a la conductividad eléctrica registrada durante una de las irradiaciones habituales en Wesgo, a  $\sim 3 \cdot 10^{12}$  ion/cm<sup>2</sup>s y  $\sim 20$  °C. La mera exposición de la muestra a la presión atmosférica supone una notable reducción de la corriente medida, entre (2) y (3). Tras una interrupción de varias horas la continuación del experimento nuevamente en vacío da lugar a la segunda curva.



**Figura 7.41** Corriente en función de dosis de irradiación para un voltaje aplicado de  $V=100V$  (a) y espectros de luminiscencia obtenidos en diferentes momentos de la irradiación a  $4 \cdot 10^{12}$  ion/cm<sup>2</sup>s, 20 °C. (b) - Wesgo -

En la figura 7.41b se muestran los espectros de luminiscencia tomados en cada uno de los puntos señalados. Los espectros de luminiscencia no reflejan ningún indicio de recuperación entre los puntos (2) y (3). Los resultados indican que la conductividad eléctrica inicial se recupera en el cese de la irradiación, a temperatura ambiente y en presencia de aire. Sin embargo, la re-irradiación de la muestra da lugar a un aumento de su conductividad que alcanza rápidamente los valores previos de degradación, lo que pone de manifiesto la superficialidad de la capa aislante formada.

Parece razonable por tanto el planteamiento de un posible restablecimiento de las propiedades eléctricas de las muestras degradadas mediante procesos de *annealing*. Un material sometido a diversos ciclos de temperatura puede ver modificada su microestructura y por tanto sus propiedades. Este tipo de tratamientos son fundamentales en metalurgia y ciencia de los materiales, utilizándose comúnmente para mejorar la resistencia a la fractura, dureza, tenacidad, y facilitar el mecanizado de materiales, e incluso para modificar sus propiedades eléctricas o magnéticas. Durante el proceso, el material puede estar sujeto adicionalmente a otras influencias físicas o químicas (por ejemplo, puede encontrarse en una atmósfera rica en oxígeno, en vacío, etc.).

La agitación térmica favorece en general cualquier proceso difusivo en el material. Los iones que hemos implantado se redistribuyen, penetrando hacia el interior pero disminuyendo la concentración y se eliminan defectos, a través por ejemplo de la recombinación de vacantes e intersticiales (pares de Frenkel). A elevadas temperaturas se pueden inducir cambios de fase e incluso la disolución de los posibles coloides metálicos formados durante irradiación [141].

De forma habitual este tipo de tratamientos se realiza en vacío. No obstante, se ha admitido la pérdida de oxígeno como una de las causas de la degradación, por lo que se han considerado también calentamientos a presión atmosférica, como única vía para la recuperación de la estequiometría inicial.

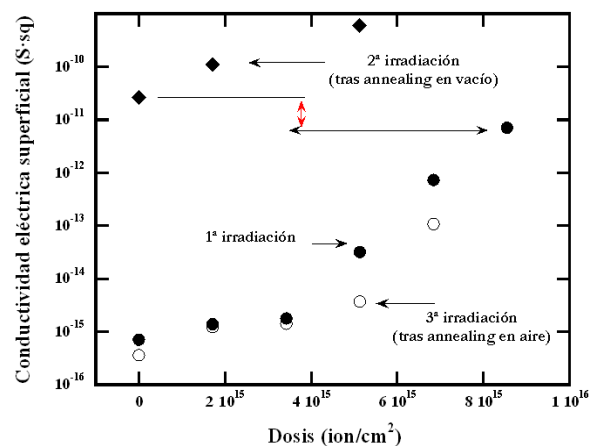
Varias muestras han sido sometidas a diferentes ciclos de temperatura después de irradiación, tanto en aire como en vacío y en la misma cámara de irradiación. Siguiendo la metodología utilizada en experimentos anteriores, se han realizado medidas paralelas de conductividad y luminiscencia antes y después de dichos tratamientos para comprobar

que, de acuerdo con los resultados obtenidos en el capítulo anterior que muestran una correlación entre luminiscencia y conductividad, es posible la evaluación del grado de recuperación que se produce en el material por medio de la luminiscencia.

Aunque a partir de  $\geq 200$  °C se produce un incremento importante de los procesos de recombinación del oxígeno intersticial, las energías de activación de algunos de los defectos involucrados pueden ser muy altas. Por ejemplo, a partir de la comparación de la temperatura de *annealing* en cristales iónicos irradiados y coloreados por adición se ha podido determinar que las vacantes de oxígeno comienzan a ser móviles a partir de 900 °C [142]. Así mismo, para la completa transformación de la fase  $\gamma \rightarrow \alpha$  se necesitarían alcanzar temperaturas de más de 1000 °C [143].

Sin embargo, y atendiendo a un fin práctico, con los siguientes experimentos se pretende verificar la posibilidad de una recuperación suficiente del material a temperaturas y en condiciones que sean posibles en una situación real en un reactor de fusión, donde ciertos componentes podrían sufrir serios daños por un exceso de temperatura, además de la dificultad que supone el calentamiento de componentes de grandes dimensiones.

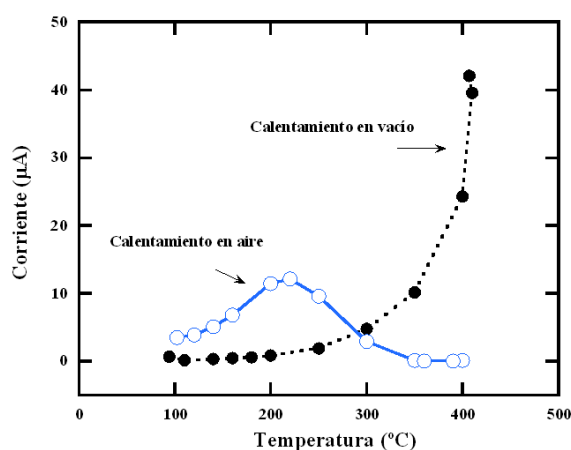
En el siguiente ejemplo se detallan los *annealings* realizados tanto en vacío como en aire en Deranox. La muestra es irradiada a 100 °C, obteniéndose la curva de conductividad en función de dosis representada en fig. 7.42 (1ª irradiación).



**Figura 7.42** Degradación eléctrica superficial en función de dosis durante irradiación previa, y tras *annealing* en vacío y en aire. Irradiaciones a 100 °C,  $\sim 5.7 \cdot 10^{12}$  ion/cm²s - Deranox -

Alcanzada una dosis de  $\sim 9 \cdot 10^{15}$  ion/cm<sup>2</sup>, la muestra es calentada en vacío hasta 400 °C (fig. 7.43, círculos sólidos). La conductividad, lejos de recuperarse de acuerdo con una recuperación estructural continúa su proceso de degradación. En la figura 7.42 se puede apreciar la magnitud de la degradación producida por el calentamiento, en la comparación entre el valor obtenido a 100 °C antes y después del *annealing*, además de la evolución de la conductividad en un nuevo periodo de irradiación (2ª irradiación).

En la figura 7.43 (en azul), la misma muestra es sometida a un calentamiento en aire a presión atmosférica. Inicialmente el incremento de conductividad con la temperatura es más acusado puesto que se encuentra en un nivel de daño mayor después del anterior calentamiento en vacío. Sin embargo, la conductividad comienza un proceso de recuperación apreciable a partir de  $\sim 250$  °C.



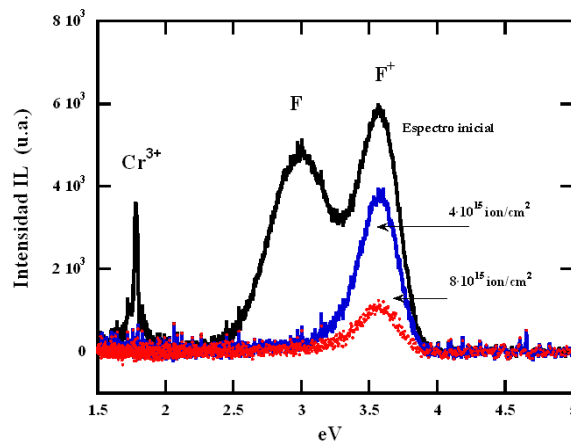
**Figura 7.43** Corriente (para 1kV aplicado) durante calentamiento en vacío y en aire - Deranox -

Tras mantenerse a 400 °C durante 5 minutos se enfría de nuevo, dando un valor de conductividad a 100 °C comparable al inicial. En la figura 7.42 (3ª irradiación) se observa un comportamiento con dosis de irradiación también similar al inicial.

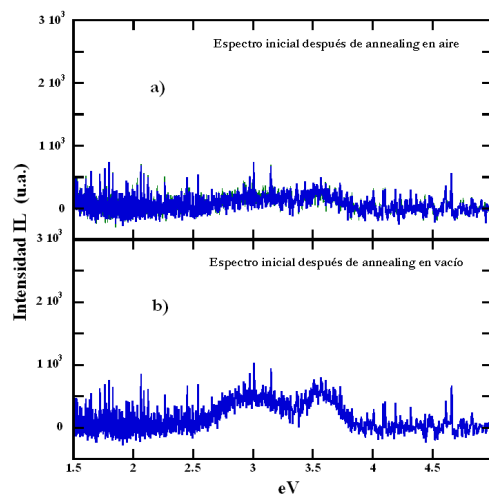
La evolución de la luminiscencia a lo largo de la primera irradiación queda reflejada en la figura 7.44, con los espectros tomados en el inicio y después de  $4 \cdot 10^{15}$  and  $8 \cdot 10^{15}$  ion/cm<sup>2</sup>, mientras que los espectros iniciales tras el *annealing* se comparan en la figura 7.45. Como en todos los casos, la degradación de la conductividad da comienzo una vez



suprimido el centro F y cuando el centro  $F^+$  se ha reducido considerablemente. La señal de IL después del calentamiento en vacío es prácticamente nula, mientras que después del calentamiento en aire vuelve a mostrar la estructura inicial, con centros F y  $F^+$  identificables, aunque de menor intensidad que la inicial ( $\sim 8\%$ ).



**Figura 7.44** Espectros de IL al comienzo de la irradiación, y después  $4 \times 10^{15}$  y  $8 \times 10^{15}$  ion/cm<sup>2</sup>. - Deranox -



**Figura 7.45** Espectros de IL en el comienzo de la después de *annealing* a 400 °C en vacío (a) y aire (b). - Deranox -

Un aumento de temperatura promueve la movilidad de las especies, favoreciendo la recombinación entre vacantes e intersticiales. Sin embargo, en ausencia de oxígeno intersticial debido a su progresiva disminución en la zona más superficial no es posible dicha recombinación. El calentamiento a 400 °C en vacío (atmósfera reductora) facilita la pérdida de oxígeno aumentando su difusión a través del material hacia la superficie

siguiendo el gradiente de concentración. A su vez puede acelerar la agregación de vacantes y la formación de coloides. De hecho, la temperatura alcanzada se encuentra dentro del rango de temperatura óptimo para la formación de coloides en estos materiales, con punto de fusión en  $\sim 2000$  °C [102].

Los resultados señalan la presencia de oxígeno como indispensable para la recuperación de las propiedades aislantes del material, de acuerdo con la hipótesis inicial basada en la observación por medio de SEM-EDX de una deficiencia de hasta el 80% del anión en implantaciones realizadas en zafiro en condiciones semejantes [144].

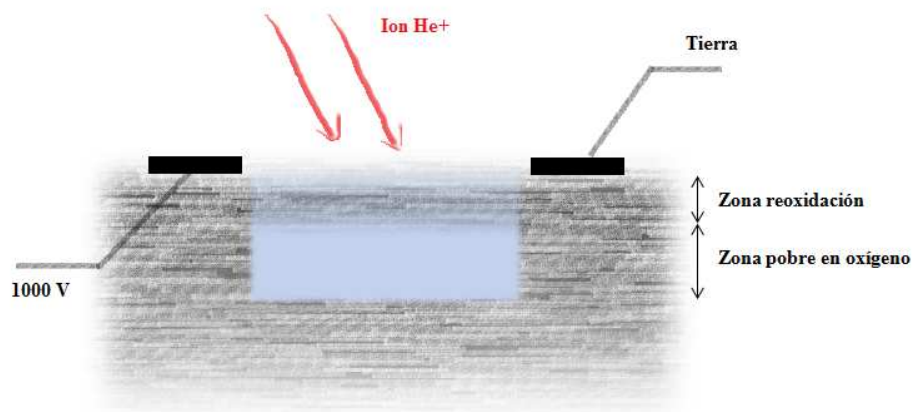
Los precipitados metálicos que se forman son de tamaño muy pequeño (nanométrico), y probablemente no se han afianzado en la estructura FCC propia del Al metálico, por lo que pueden disolverse incluso por debajo de la temperatura de fusión del aluminio ( $< 600$  °C). En ausencia de oxígeno pueden volver a reagruparse, mientras que en los calentamientos en aire se consigue una reparación de la estructura en estas zonas y las adyacentes, posiblemente con una red distorsionada y existencia de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Los estudios apuntan a distintos mecanismos en la oxidación de aluminio puro durante calentamiento en función de la temperatura. Por debajo de 400 °C se produce óxido de aluminio amorfo, mientras que con el incremento de la temperatura la oxidación da lugar a  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  a partir de 600°C [145-146]. El idéntico patrón de IL obtenido después de calentamiento en aire permite considerar la formación de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  a menor temperatura en la reoxidación de la alúmina deficiente en oxígeno.

En este contexto, la menor intensidad del espectro de luminiscencia final (fig. 7.45b) se relaciona inmediatamente con la capacidad de penetración del oxígeno en las capas afectadas. En el ejemplo anterior el alcance de los iones  $\text{He}^+$  de 45 keV con ángulo de incidencia de 45° según simulaciones con SRIM es de  $\sim 160$  nm, el cual define un volumen afectado (y emisor de luz) en el que la reincorporación de oxígeno que ha ocasionado el tratamiento térmico a 400 °C y de 5 minutos de duración ha alcanzado solamente las capas superiores.

Esta zona reoxidada actúa como barrera para la progresiva absorción de oxígeno y su difusión en el volumen afectado. La medida de la conductividad, muy superficial, y a

diferencia de la luminiscencia, representa solamente el estado de las primeras capas (fig. 7.46).



**Figura 7.46** Esquema reducción-oxidación de zona irradiada

La estimación de la profundidad de la reoxidación, a partir de la diferencia en intensidad de los espectros inicial y posterior al *annealing*, es de unos 13 nm (8% de 160 nm), en acuerdo con la profundidad de oxidación de aluminio a temperatura ambiente, de hasta aproximadamente 4 nm [147]. El espesor tanto de las capas dañadas como la profundidad de la re-oxidación se puede determinar haciendo uso de diversas técnicas. Las primeras pruebas que se están llevando a cabo se presentan al final de la tesis ‘Apéndice II. Caracterización de la capa afectada’.

Estos resultados no solo prueban la posibilidad de recuperación de las propiedades aislantes de la alúmina irradiada mediante tratamientos térmicos por debajo de 450 °C, sino que además apoyan la validez del modelo que se ha desarrollado en el apartado anterior. El hecho de que dicha recuperación sea únicamente posible en presencia de oxígeno indica que es fundamentalmente la ausencia de oxígeno intersticial que favorece la formación de agregados de vacantes el origen primario del daño. La recuperación de la estructura de bandas de luminiscencia original (aunque de menor intensidad) es una prueba adicional de la correlación existente entre conductividad y luminiscencia.

Se propone, por tanto, el siguiente modelo para el daño electrónico basado en las propiedades luminiscentes bajo irradiación con iones:

Como consecuencia del *sputtering* preferencial se produce una zona muy superficial pobre en oxígeno en la que se forman compuestos tipo  $\text{AlO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}$ , e incluso es posible que una fina capa de  $\text{Al}$ . A mayor profundidad, hasta los  $\sim 150$  nm de alcance de las partículas  $\alpha$ , y sobre todo en la zona intermedia donde se deposita la mayor parte de la energía de los iones incidentes se producen gran cantidad de pares vacante-intersticial tanto de oxígeno como de  $\text{Al}$ . Debido al gradiente de concentración que se produce, el oxígeno intersticial tiende a difundirse a zonas más superficiales, disminuyendo así el oxígeno intersticial disponible en estas zonas y favoreciendo la agregación de vacantes. Superado un límite, la falta de soporte de oxígeno en la red produce el colapso de los átomos de  $\text{Al}$ , precipitando en forma de coloides. El comienzo de la degradación eléctrica se observa una vez la emisión del centro  $\text{F}^+$  decae hasta representar un  $\sim 30$  % de su intensidad máxima, cuando la conductividad eléctrica comienza a incrementar casi ‘exponencialmente’. En este punto, no se observa desplazamiento en energía o ensanchamiento de ninguna de las bandas de luminiscencia, por lo que suponemos que la mayor parte del material subsiste de acuerdo a la estructura ordenada original  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , con cierta fracción de partículas coloidales (estimada en un  $\sim 6$  % del volumen).

Podemos diferenciar pues tres fases en la degradación eléctrica cuyo desarrollo se puede interpretar de acuerdo a la evolución de los centros  $\text{F}$  y  $\text{F}^+$ :

- I- La conductividad inicial depende de las impurezas y defectos presentes en cada material. Con el comienzo de la irradiación, la conductividad experimenta un rápido incremento que coincide con la creación de centros  $\text{F}$ , cuyos niveles de energía se sitúan próximos a la banda de conducción. La tasa de dosis, y los defectos del material determinan la progresión de los centros  $\text{F}$  y  $\text{F}^+$  en esta etapa.
- II- La conductividad disminuye ligeramente, paralelamente a la reducción de la concentración de centros  $\text{F}$ , y como consecuencia de principalmente:

- **Recombinación vacante-intersticial.**

Aunque la tasa de recombinación aumenta con dosis hasta alcanzar un equilibrio dinámico entre la creación de vacantes y su aniquilación, la eliminación de oxígeno en la zona más superficial y el gradiente de concentración y difusión en profundidad que se produce probablemente reducen este mecanismo como causa de la disminución de centros F.

- **Conversión  $F + e^- \rightarrow F^+$  y otros procesos de transferencia de carga**

El desarrollo de las bandas, con el máximo del centro  $F^+$  a mayor dosis que el del centro F, y la dependencia con tasa de dosis del cociente  $F/F^+$  sugieren un proceso de creación de centros  $F^+$  a partir de centros F. Aunque los centros  $F^+$  son más estables, también pueden perder de igual forma el electrón. Como ya se ha mencionado, la pérdida del electrón depende de la presencia de otras trampas (defectos), y por tanto de cada material, además de la tasa de dosis.

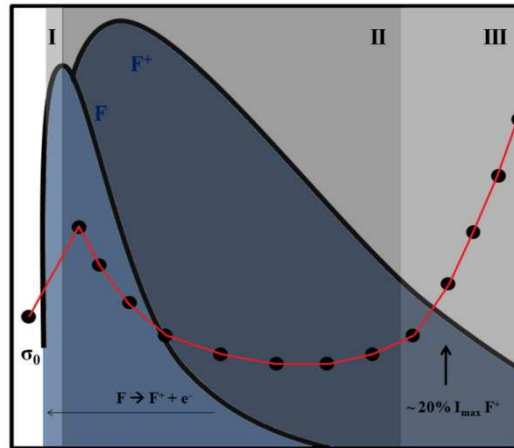
- **Formación de agregados  $F_2$ .**

Los agregados de vacantes de oxígeno, además de producirse por difusión de las vacantes estimulada principalmente por la radiación, se producen de forma aleatoria con mayor probabilidad cuanto mayor es la concentración de centros individuales. La pérdida de oxígeno, que obstaculiza los procesos de recombinación vacante-intersticial, favorece la formación de agregados de vacantes que, no obstante, se observan desde el principio de los experimentos (fig. 7.26), constituyendo el punto de partida del proceso de degradación.

III- El gran aumento de conductividad en esta región, que coincide con un cambio en la velocidad de la disminución de los centros  $F^+$ , y con la reducción de en torno a un  $\sim 70\%$  de su intensidad máxima, debe estar relacionada con la formación de coloides, cuya presencia y crecimiento en esta fase ha sido confirmada mediante análisis de absorción óptica.

El comienzo de esta etapa tiene lugar a diferente dosis de radiación dependiendo de las condiciones experimentales, no perfectamente reproducibles. Sin embargo, se cumple que los cambios drásticos en la conductividad son precedidos por cambios

identificables en las bandas de luminiscencia, quedando probada la existencia de una correlación entre ambos procesos, y la utilidad de la luminiscencia como método de caracterización de materiales durante irradiación.



**Figura 7.47** Etapas en la degradación de la conductividad eléctrica superficial en alúminas

## 7.5 Conclusiones

La degradación superficial en materiales de uso como aislante eléctrico o en sistemas de transmisión óptica y radiofrecuencia como consecuencia del bombardeo iónico es un punto fundamental a tener en cuenta como factor limitador en su vida útil. Resulta de gran importancia la determinación de dichos límites, así como la disposición de herramientas adecuadas que permitan medir el daño producido por irradiación. La luminiscencia, en este sentido, posee el potencial para convertirse en un método eficaz de la evaluación de la degradación sufrida por el material en vista de los resultados obtenidos, que indican una correlación entre la luminiscencia y la degradación eléctrica sufrida como consecuencia de la irradiación con iones.

Tres tipos de alúmina policristalina (Vitox, Deranox, Wesgo) y muestras de zafiro de alta pureza, han sido irradiadas con iones  $\text{He}^+$  de 45 keV a una tasa de dosis de ionización de unos 200 kGy/s y  $10^{-5}$  dpa/s de desplazamiento en un rango de temperaturas de 20 a 400 °C. La emisión de luz como consecuencia de la irradiación con iones y la conductividad eléctrica superficial han sido registrados en función de dosis de irradiación.

Se han identificado bandas de luminiscencia comunes a los cuatro materiales, correspondientes a vacantes de oxígeno conocidos como centros F y  $\text{F}^+$ , y a la impureza  $\text{Cr}^{3+}$ , bien definidas en la literatura. Además, se han encontrado emisiones específicas de algunas de las muestras de cuyo origen, probablemente relacionado con impurezas propias de cada material, se dan algunas posibilidades.

En todos los casos la degradación eléctrica superficial se puede relacionar con la evolución de los centros F y  $\text{F}^+$  con tiempo de irradiación. A bajas dosis, donde las impurezas presentes en variable contenido en cada material juegan un papel en la asistencia a la creación de vacantes y/o procesos de transferencia de carga, la relación  $\text{F}^+/\text{F}$  es diferente y característica de cada uno de ellos. Aunque se ha encontrado cierta influencia de estas desigualdades en el desarrollo posterior, se puede decir que a dosis mayores, y gobernado por el número de vacantes de oxígeno que se producen que con las tasas de dosis utilizadas rápidamente superan el número de impurezas, el proceso general de degradación es común a los cuatro materiales.

Dicho proceso, que consta de varias fases, puede ser explicado en base a las diferentes etapas observadas en la evolución de las principales bandas de luminiscencia (centros F y  $F^+$ ), mediante un mecanismo de formación de coloides que parte de la agregación de centros F.

Aunque la temperatura es un factor importante en los procesos difusivos que intervienen tanto en la recombinación vacante-intersticial como en la agregación de vacantes, los resultados obtenidos entre 20 y 400 °C en cada uno de los materiales muestran un efecto poco significativo en la degradación eléctrica superficial en el rango de tasas de dosis utilizadas.

Los resultados sí son sensibles a otros factores, principalmente la tasa de dosis, y la estabilidad del haz de iones, siendo ésta la mayor causa de dispersión de los resultados.

El continuo esfuerzo en la mejora de las condiciones experimentales en el interés de la consecución de un mejor control de la tasa de dosis, con un haz estable y homogéneo ha permitido obtener un conjunto de datos significativos que muestran que, independientemente de la tasa de dosis y de la temperatura, el comienzo de la degradación eléctrica tiene lugar cuando se producen a su vez ciertos cambios identificables en la evolución de la luminiscencia, lo que prueba la gran utilidad de la luminiscencia como herramienta de diagnóstico y para el estudio de los procesos involucrados, de gran importancia pero que no se dispone de suficiente información hasta la fecha, tales como la formación de coloides.

En vista de la potencial gravedad de la degradación, se ha examinado la posibilidad de recuperación por medio de tratamientos térmicos en vacío y en aire a temperaturas viables en un reactor de fusión. Siendo la recuperación únicamente posible en calentamientos realizados en aire, los resultados corroboran la hipótesis de la pérdida de oxígeno como causante del aumento de la conductividad eléctrica. Se ha demostrado la posibilidad real de recuperación de las propiedades eléctricas mediante calentamiento en aire a  $T < 450$  °C, siendo esta recuperación cuantificable por medio de la luminiscencia.

El estudio de la luminiscencia es clave no solo como indicador de la modificación del material y como base en la interpretación de los fenómenos que tienen lugar, sino también



como método de caracterización de materiales, siendo capaz de diferenciar diferentes tipos de alúmina.

La aplicación práctica de la luminiscencia en futuros reactores de fusión requiere de la realización de experimentos en condiciones más precisas que permitan determinar de forma clara los pasos previos de la degradación de la conductividad que han sido identificados, tales como la magnitud de la reducción de la intensidad de los centros  $F^+$ . Para el desarrollo tanto teórico como funcional de esta técnica se ha previsto la mejora del sistema experimental, con la próxima sustitución de la fuente de iones (modelo 911A de Danfysik) por un modelo que permite una mayor estabilidad en el haz. Además, se han planteado una serie de medidas adicionales con un haz de iones de menor intensidad, que permitan confirmar la validez de las comparaciones hechas entre irradiaciones con iones a 200 kGy/s y electrones a 1kGy/s. Es necesario, asimismo, reducir el nivel de ionización/desplazamiento para determinar la influencia de otros parámetros como la temperatura. Por último, examinar la posibilidad de una recuperación completa de las propiedades eléctricas originales de las alúminas con periodos mayores de calentamiento, y mediante la incorporación de oxígeno a baja temperatura durante irradiación, en la línea de las investigaciones que se están llevando a cabo en el acelerador Van de Graaff, relacionados con el aumento de la difusividad de elementos gaseosos en materiales aislantes por efecto de la radiación.

## 8. Conclusiones finales

La elección de los materiales adecuados que formarán parte de los distintos sistemas en los futuros reactores es esencial para hacer de la fusión una fuente de energía rentable y segura.

En primer lugar, estos materiales deben de ser capaces de soportar el ambiente altamente radiactivo y las elevadas temperaturas que se dan dentro de un dispositivo de estas características sin un excesivo deterioro de su capacidad funcional, es decir, deberán cumplir unos requerimientos mínimos en periodos de tiempo suficientemente amplios. Por otro lado, se intentará generar la mínima cantidad posible de residuos radiactivos, por lo que se escogerán materiales de baja activación.

La estabilidad bajo radiación del carburo de silicio y la alúmina, que se sitúan dentro de los materiales que se valoran para aplicaciones en fusión, ha sido objeto de estudio durante años.

En esta tesis doctoral se estudia el efecto de la radiación en algunos aspectos de estos materiales, extendiéndose a varios tipos de SiC y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, y para distintas condiciones que obedecen a objetivos diferenciados.

Las propiedades eléctricas del carburo de silicio se examinan bajo irradiación con electrones, lo que permite el análisis del volumen del material. La característica más relevante de los experimentos llevados a cabo en el acelerador Van de Graaff es que se realizan durante la misma irradiación, siendo ésta la única forma de conocer el comportamiento real del material dentro del reactor. Aunque la gran variación entre diferentes tipos de SiC no permite, con los datos recogidos hasta el momento, establecer un modelo de daño en este material, se ha probado que la radiación puramente ionizante por sí misma puede causar serios problemas en este tipo de materiales, produciendo cambios en las propiedades eléctricas y posiblemente *swelling* y amorfización.

Se dispone de considerablemente más información en la literatura sobre la degradación eléctrica inducida por radiación en alúminas. En estos materiales, en los que los efectos en superficie se consideran tan importantes como en el volumen, se han realizado medidas de luminiscencia y conductividad eléctrica superficial en función de dosis de irradiación

con iones  $\text{He}^+$  (alcance superficial) en una instalación en la que la ausencia de radiación permite el manejo de los sistemas con relativa mayor facilidad. La correlación encontrada entre ambos fenómenos da inicio a la posible implantación de la luminiscencia como método de caracterización de materiales durante irradiación. Se ha tratado de extender este tipo de experimentos al caso del carburo de silicio para el que, hasta el momento, la luminiscencia ha demostrado ser suficientemente sensible para distinguir materiales de muy similares características.

En general se subraya el potencial de la luminiscencia en el estudio de los procesos relacionados con daño por radiación y en la caracterización de materiales, siendo de especial interés la capacidad mostrada como herramienta de detección de daño en los materiales durante irradiación.

Los resultados y publicaciones relacionados con esta tesis han formado parte de la contribución del CIEMAT al programa de colaboración entre Europa y Japón '*Broader Approach*', estrechamente vinculado con proyectos de envergadura internacional como ITER o DEMO.

## -- Apéndice I --

### Contenido en impurezas de las muestras de alúmina.

Las muestras de alúmina examinadas en esta tesis corresponden a productos comerciales con nombre propio y que han sido ampliamente estudiadas en el ámbito del estudio de materiales para fusión, por lo que en la literatura científica se puede encontrar información independiente sobre su composición, determinada por técnicas que permiten detectar partes por millón. El contenido en impurezas de cada tipo de alúmina, según diversas fuentes, se indica en la tabla AI.I.

**Tabla AI.I** Contenido en impurezas (wppm)

	Zafiro	Vitox 99.9		Deranox 99.5		Wesgo 99.5	
Ref.	[148]	[148]	[149]	[148]	[150]	[150]	[151]
B					< 17	< 30	
Ba	< 0.5	< 0.5		5	1.3	22	50 (BaO)
Be	< 0.2	< 0.2	< 1	< 0.2			
C			< 10				
Ca	< 6	54	< 45	210	< 10	480	950 (CaO)
Cr	< 0.5	< 0.5	16	5.9			
Cu	4.2	4.8		< 2		< 15	
Fe	22	27	16	160	< 21	500	760 (Fe2O3)
Ga	< 25	30	40	< 25			
K			< 14				
Li	< 5	< 5	9	< 5	< 5	20	
Mg	< 10	380	215	1500	225	2000	3100 (MgO)
Mn	< 2	< 2	< 3	< 2		< 10	
Na	< 10	13	< 45	24	< 25	350	270 (Na2O)
Ni	< 10	< 10		< 10		< 30	
Si	< 100	< 100	< 30	650	150	1400	2200 (SiO2)
Ti	< 2	< 2	4	28		80	50 (TiO2)
V	< 2	< 2		18			
Zn	< 2	18		< 2		10	
Zr	< 2	3.3		9	2	40	80 (ZrO2)

Dada la gran variabilidad en la cantidad de impurezas publicada por distintos autores en el caso concreto de Deranox, se han realizado adicionalmente análisis de composición en algunas de las muestras con técnicas disponibles en el CIEMAT.

Mediante SEM-EDX se ha obtenido información de las impurezas de mayor proporción en muestras de Wesgo y Deranox, de menor grado de pureza. En la tabla AI.II se

muestran varias series de análisis en dos muestras de Deranox, en distintas zonas y con diferente área de exposición (distintos aumentos), siendo el máximo para 'Edx General'.

**Tabla AI.II** Análisis composición (SEM-EDX) Deranox A (muestra no irradiada) Deranox B (después de irradiación).

Muestra	Zona de análisis	Wt %			
		Oxígeno	Aluminio	Calcio	Silicio
A	(Edx General)	45.5 (±7.8)	54.5 (±1.8)		
A	x1000 (1)	43.8 (±7.6)	56.2 (±1.7)		
A	x1000 (2)	46.4 (±1.0)	53.6 (±1.8)		
A	x1000 (3)	41.5 (±7.5)	58.0 (±1.8)	0.518 (±0.4)	
B	(Edx General)	46.5 (±7.9)	53.4 (±1.8)		
B	x100 Zona irradiada	46.5 (±7.9)	53.4 (±1.8)		
B	x1000 Zona no irradiada (1)	46.4 (±7.8)	53.6 (±7.8)		
B	x1000 Zona no irradiada (2)	47.0 (±0.8)	53.0 (±1.8)		
B	x1000 Zona irradiada (1)	45.5 (±8.0)	54.5 (±2.0)		
B	x1000 Zona irradiada (2)	47.1 (±7.8)	52.7 (±1.7)		0.245 (±0.3)

La composición es semejante en zonas irradiadas y no irradiadas, y tan solo se detectan cantidades relevantes de impurezas en zonas muy concretas. Las muestras, cortadas de una misma plancha, no son completamente homogéneas. Esto explica las diferencias encontradas en los análisis en distintas publicaciones, y las bandas de luminiscencia solamente visibles en algunas de las muestras.

La tabla AI.III contiene los análisis químicos llevados a cabo en una muestra de Wesgo, en distintas zonas.

**Tabla AI.III** Análisis químicos (SEM-EDX). Wesgo  $Al_2O_3$  antes y después de irradiación.

Análisis	Wt%					
	O	Al	Mg	Si	Ca	Fe
1	44.43 (±9.8)	48.75 (±2.2)	0.18 (±0.4)	--	--	--
2	44.12 (±9.7)	45.38 (±2.0)	0.29 (±0.5)	0.27 (±0.3)	0.07 (±0.1)	--
3	46.6 (±9.6)	61.8 (±2.5)		0.62 (±0.7)		0.36 (±0.4)
4	43.47 (±10.0)	51.02 (±2.1)	--	--	--	--

Se confirma la presencia de pequeñas cantidades de Fe y Ca, que presumiblemente dan origen a algunas de las bandas de luminiscencia observadas en este material.

---

**-- Apéndice II --**

**Caracterización de la capa afectada por bombardeo iónico.**

A lo largo del capítulo 7 se ha descrito y relacionado el fenómeno de degradación eléctrica superficial que tiene lugar en la alúmina bajo irradiación con iones, y la evolución de los centros F y F<sup>+</sup>. Como origen más probable de la degradación, y por tanto punto de partida en la discusión, se ha señalado la pérdida de oxígeno observada en trabajos anteriores en zafiro, detectada por medio de SEM-EDX [107].

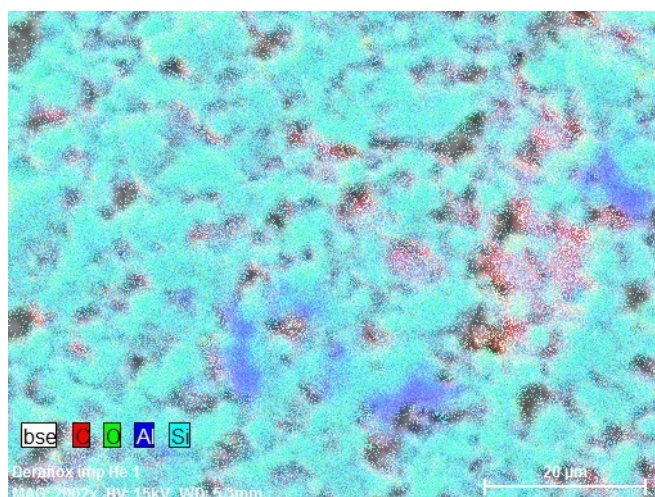
La luminiscencia ha probado ser una herramienta eficaz para el seguimiento de la disminución de oxígeno causante de la degradación eléctrica en las zonas más superficiales, así como del proceso de recuperación que resulta de la reincorporación de oxígeno. La implementación de la luminiscencia con esta finalidad requiere de primero constatar de forma independiente la interpretación que se ha dado de los resultados.

Como parte del estudio aquí presentado, y mediante distintos métodos, se ha tratado de determinar el espesor de la zona afectada por el bombardeo iónico, y de cuantificar la pérdida e incorporación de oxígeno, lo que permitiría el calibrado de la técnica basada en luminiscencia.

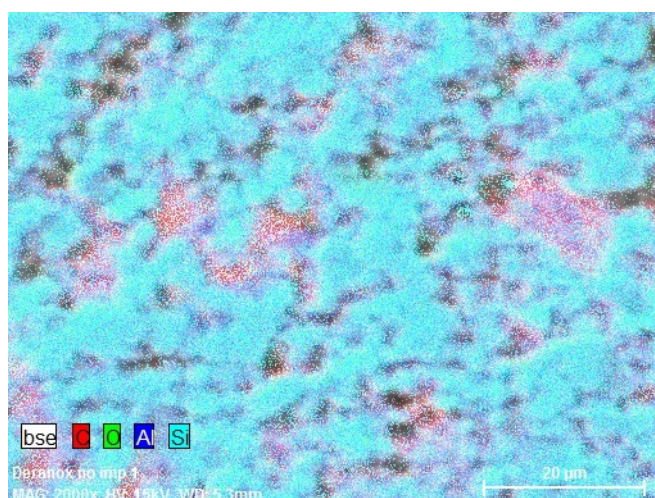
En primer lugar, se han realizado análisis de concentración de elementos Al-O en las zonas implantadas mediante EDX que, sin embargo, no ha aportado los resultados esperados. En el caso al que se hace alusión anteriormente [107], la dosis total calculada fue de al menos un orden de magnitud superior ( $\sim 10^{17}$  ion/cm<sup>2</sup> frente a  $\sim 10^{16}$  ion/cm<sup>2</sup>). Además, las irradiaciones fueron realizadas con un haz de iones de 54 keV e incidencia perpendicular. Tales condiciones, en contraste con los 45 keV y 45° utilizados en esta tesis, conllevan una mayor penetración en la materia, dando como resultado un volumen de irradiación aproximadamente un 60 % superior. Teniendo en cuenta que el alcance de los Rayos X característicos para oxígeno es  $\sim 250$  nm, la menor contribución de la zona dañada al cómputo total, junto con la menor dosis, hacen que la reducción de oxígeno esperada en este caso sea de  $\leq 5$  %, dentro del error del equipo utilizado.

En el modo ‘*mapping*’, sin embargo, sí se han detectado indicios de un aumento de la proporción de Al en algunas zonas, en una muestra de Deranox implantada a alta dosis ( $\sim 7 \cdot 10^{16}$  ion/cm<sup>2</sup>) especialmente para este propósito. En las figuras AII.1a y b se pueden comparar la distribución de elementos antes y después de irradiar. En la muestra implantada existen zonas que se distinguen por una mayor coloración azul oscuro, correspondiente al aluminio.

a) Muestra no irradiada



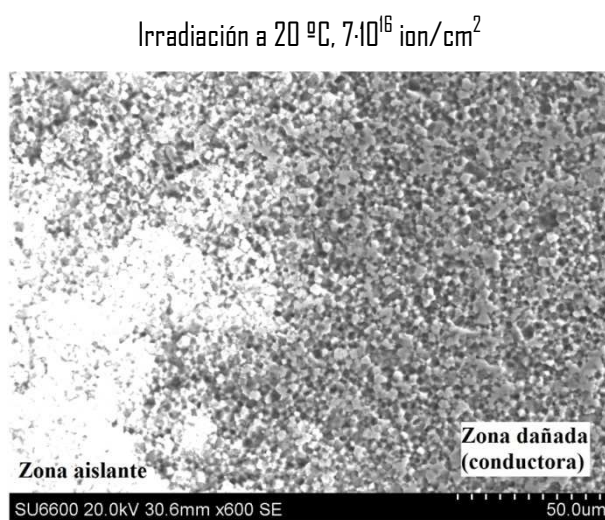
b) Muestra irradiada a  $7 \cdot 10^{16}$  ion/cm<sup>2</sup>



**Figura AII.1** Mapa de distribución de elementos SEM-EDX - Deranox -



El uso del microscopio electrónico de barrido (SEM) en bajo vacío puede resultar útil en la determinación del espesor de la capa afectada y el grado de recuperación después de tratamiento térmico. El contraste que produce la zona dañada (conductora) y la zona totalmente aislante en el enfoque del microscopio permite diferenciarlas (fig. AII.2). Sin embargo, en un corte transversal, el tamaño de la zona implantada ha resultado ser demasiado pequeño para su observación con este método.



**Figura AII.2** Contraste imagen SEM zona no irradiada (aislante)- zona irradiada (conductora) - Deranox -

La posibilidad de coexistencia de distintas formas de alúmina, en particular de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, en el proceso de pérdida de oxígeno y formación de coloides o como fase de transición en la recuperación de la estequiometría en los ciclos de calentamiento, se ha examinado mediante análisis de difracción de Rayos X. Los primeros resultados, que no muestran fases distintas de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, se han obtenido en el equipo del CIEMAT (capítulo 5) que no permite la incidencia en ángulo rasante. Se contempla por tanto la realización de análisis a bajo ángulo para una caracterización más superficial de las muestras.

El SIMS (Espectroscopía de masas de Iones Secundarios) se presenta como una técnica adecuada para la caracterización de las capas de la muestra dañadas por irradiación, con la

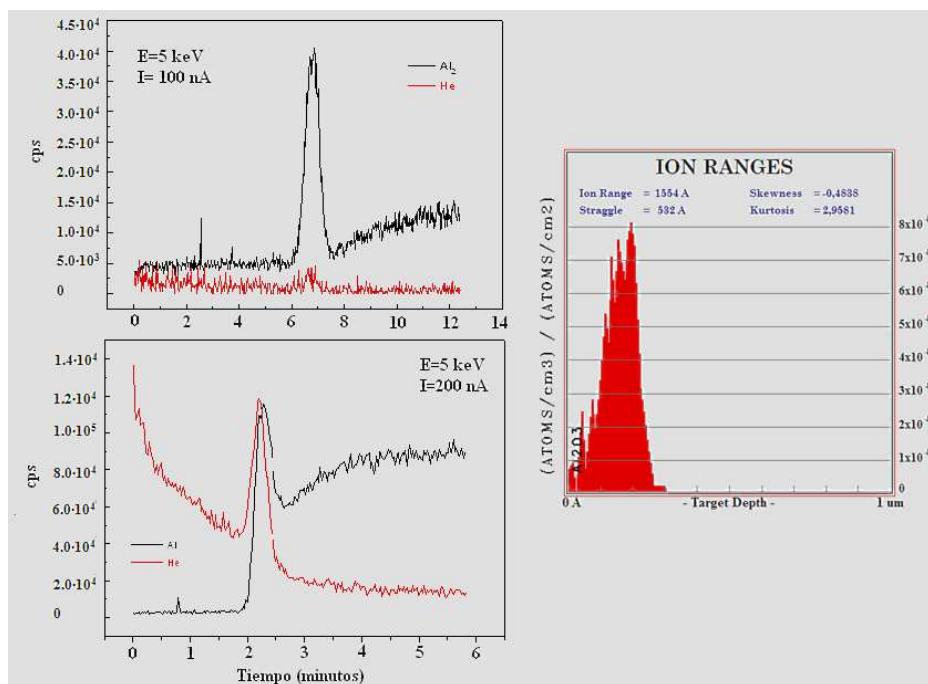


posibilidad de una cuantificación precisa de la proporción Al-O en el volumen, así como en el análisis de la recuperación mostrada por *annealing* en aire.

Esta técnica se utiliza para determinar la composición de superficies, siendo capaz de detectar impurezas a concentraciones por debajo de 1 ppm. Utiliza un haz de iones acelerados con cierto potencial (haz primario) que impactan en el material objeto de estudio arrancando átomos de su superficie. Éstos son acelerados hasta un analizador de masas donde se seleccionan los de interés, determinándose su número por medio de un detector. En la modalidad de SIMS dinámico se utiliza un haz de iones más intenso y continuo que produce un mayor desgaste del material, siendo posible acceder a capas internas y por tanto obteniéndose perfiles de concentración en profundidad. En el caso de muestras aislantes, como en este caso, se utiliza un haz de electrones como compensación de carga.

La interpretación de los resultados, y la determinación del perfil de composición en profundidad no es sencilla. La sensibilidad para cada elemento depende tanto de la matriz como de las características del haz primario, debiéndose encontrar un balance adecuado cuando se tratan de determinar varios elementos a la vez (por ejemplo, el bombardeo con iones oxígeno incrementa la señal de iones electro-positivos, mientras que el uso de un haz de Cs favorece la emisión de iones electro-negativos). El material eyectado por el impacto no solo consiste en especies atómicas, sino que en algunos casos puede favorecerse la expulsión de moléculas que dificultan el análisis de un elemento en particular. Es necesario establecer patrones en muestras no implantadas que definan en primer lugar la matriz para después determinar el daño en la estructura, además de realizar correcciones empíricas que requieren de un considerable volumen de datos.

La utilización de oxígeno como proyectil en modo dinámico permite la medida del perfil de He y Al en el material en función del tiempo. En la figura AII.3 se muestran dos ejemplos de análisis realizados en una muestra de zafiro irradiada ( $\text{He}^+$ , 45 keV,  $\sim 20^\circ\text{C}$ ,  $\sim 5 \cdot 10^{15} \text{ ion/cm}^2$ ) para distintas corrientes de haz primario.



**Figura AII.3** Perfil de concentración de He y Al obtenido mediante SIMS. - zafiro -

(En el caso del aluminio, se ha elegido en estos primeros análisis  $\text{Al}_2$  ( $m=54$ ) para evitar la saturación del detector debido a la gran cantidad de aluminio en la matriz, por lo que parte de la señal podría corresponder a uno de los isótopos de la impureza Fe. Esto se tendrá en cuenta en futuras pruebas). Como figura adjunta se incluye la simulación mediante el código 'SRIM' de la distribución de iones  $\text{He}^+$  implantados en una muestra de alúmina. La mayor parte de la energía de los iones se deposita al final del recorrido, a unos  $\sim 150$  nm de la superficie, donde por tanto se produce el mayor daño.

La erosión producida por el haz primario en alúmina, para una energía del cañón de iones de 5kV, ángulo de incidencia de  $45^\circ$  y corriente de iones de oxígeno de 100 nA en un área de barrido de  $\sim 670 \times 770 \mu\text{m}^2$  es de aproximadamente 0.5 nm/s. Teniendo en cuenta este factor de conversión para el eje de abscisas, en cada uno de los ejemplos mostrados las señales de He y  $\text{Al}_2$  presentan un pico en aproximadamente la profundidad de alcance máximo de los iones  $\text{He}^+$ .

Sin la definición de patrones, como se ha comentado anteriormente, la interpretación de la señal no puede hacerse en términos de concentración sino que su mayor o menor

magnitud debe obedecer bien a la velocidad de *sputtering*, es decir, a la aptitud del haz primario para arrancar átomos de la superficie, o a la eficiencia de su detección. La velocidad de *sputtering* depende del estado químico del elemento, por tanto en una estructura dañada en distinto grado, donde pueden coexistir diferentes especies (otras fases de alúmina, AlO y coloides de aluminio), la señal se modifica de acuerdo a su distribución en el volumen. Al final de la trayectoria de los iones  $\text{He}^+$  encontramos la mayor señal de Al, donde la estructura más dañada permite la emisión más abundante de iones Al.

Los análisis realizados en el Apéndice II son muy preliminares, y no se han realizado de forma sistemática en todas las muestras, por lo que no se ha considerado su inclusión en el cuerpo de la tesis. Aunque los resultados no tienen en este punto suficiente peso, constituyen el primer paso para la caracterización directa de las capas afectadas por la irradiación con iones  $\text{He}^+$  y el efecto de los tratamientos térmicos en vacío y en aire.

-- Anexo --

**Listado de publicaciones directamente relacionadas con esta tesis doctoral:**

1. **Luminescence qualification of radiation damage and recovery in aluminas: F-aggregation and Al colloids.** In press Fus. Eng. Design. (2014).  
M. Malo, A. Moroño, and E.R. Hodgson
2. **Radioluminescence characterization of SiC and SiC/SiC for 1.8 MeV electron irradiation.** J. Nucl. Mater. 442 (2013) S404-S409  
M. Malo, A. Moroño, E.R. Hodgson
3. **Radioluminescence monitoring of radiation induced surface electrical degradation in aluminas.** J. Nucl. Mater. 442 (2013) S520-S523  
M. Malo, A. Moroño, E.R. Hodgson
4. **Ion bombardment induced surface electrical degradation monitoring by means of luminescence in aluminas.** Fus. Eng. Design. 88 (2013) 626-630  
M. Malo, A. Moroño, E. R. Hodgson
5. **Radioluminescence for in situ materials characterization: First results on SiC for fusion applications.** Fus. Eng. Design. 86 (2011) 2470-2473  
M. Malo, S. Nagata, B. Tsuchiya, A. Moroño, T. Shikama, E.R. Hodgson
6. **Radioluminescence characterization of hot pressed, reaction bonded, and CVD SiC.** IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 15 (2010) 1-9  
M. Malo, J. Manzano, A. Moroño, and E.R. Hodgson.
7. **Radiation induced modification of electrical conductivity for three types of SiC**  
J. Nucl. Mater. 417, (2011) 421-424  
E. R. Hodgson, M. Malo, J. Manzano, A. Moroño, T. Hernandez

8. **Radiation induced electrical and microstructural degradation at high temperature for HP SiC.** Fus. Eng. Design. 86 (2011) 2442-2445

T. Hernández, E. R. Hodgson, M. Malo, A. Morono

**Otras publicaciones:**

9. **Radiation testing of diagnostic window bondings for enhanced H isotope diffusion.** Fus. Eng. Design. 86 (2011) 2466-2469

A. Morono, M. Malo, E.R. Hodgson

10. **Ionizing radiation induced helium release for hot pressed SiC.**

J. Nucl. Mater. 417 (2011) 1038-1041

A. Morono, J. Manzano, M. Malo, E.R. Hodgson

11. **Radiation enhanced deuterium absorption for Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and macor ceramic.**

Fus. Eng. Design. 88 (2013) 2488-2491

A. Morono, E.R. Hodgson, M. Malo

12. **Manufacturing and characterization of porous SiC for flow channel inserts in dual-coolant blanket designs.** Fus. Eng. Design. 86 (2011) 2526-2529

Ainhoa Bereciartu, Nerea Ordás, Carmen García-Rosales, Alejandro Morono, Marta Malo, Eric R. Hodgson, Jordi Abellà, Luis Sedano

13. **Optical characterization and enhanced He release for electron irradiated LiNbO<sub>3</sub>.** IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 15 (2010) 1-7

J Manzano-Santamaría, M Malo, A Morono, J Olivares, E R Hodgson and F Agulló-López.

## Referencias

### Capítulo 1

- [1] <http://www.iter.org/>
- [2] <http://www.efda.org/>
- [3] E. M. Bringa, R. E. Johnson, *Coulomb Explosion and Thermal Spikes*, Phys. Rev. Lett. **88** (2002) 165501
- [4] N. Itoh y K. Tanimura, *Formation of interstitial-vacancy pairs by electronic excitation in pure ionic crystals*, J. Phys. Chem. Solids **51** (1990) 717
- [5] John F. Fowler, *Radiation-induced Conductivity in the Solid State, and Some Applications*, Phys. Med. Biol. **3** (1959) 395
- [6] E. R. Hodgson, *The paramount importance of dose rate in RIED effect experiments*, J. Nucl. Mater., **212–215** (1994) 1123-1127
- [7] E. R. Hodgson, A. Morono, S. M. Gonzalez de Vicente, *Radiation induced ion currents in vacuum due to residual air, He, and H, and their expected effect on insulating surfaces*, Fus. Eng. Design. **82** (2007) 2578-2581
- [8] G. Vayakis, E. R. Hodgson, V. Voitsenya, E. I. Walker, *Generic diagnostic issues for a burning plasma experiment*, Fus. Sci. & Tech. **53** (2008) 699
- [9] E. R. Hodgson, *Materials Challenges for Diagnostics Beyond ITER*, Fusion Sc. And Tech. **62** (2012) 1-8
- [10] A. Gorshko et al., *Measurements of the radiation resistant fused quartz radioluminescence spectral intensity under irradiation in the pulse nuclear reactor*, J. Nucl. Mater. **273** (1999) 271.
- [11] A. Alghamdi, P. D. Townsend, *Luminescence efficiency during ion implantation of sapphire*, Radiat. Eff. Defect Solids **115** (1990) 73

### Capítulo 2

- [12] J.T. Wolan et al., *Characterization of single-crystal SiC polytypes using X-ray and Auger photoelectron spectroscopy*, Appl. Surf. Sci. **184** (2001) 167-172
- [13] G.C. Trigunayat, *A survey of the phenomenon of polytypism in crystals*, Solid State Ionics **48** (1991) 3-70

- [14] Stephen E. Saddow and Anant Agarwal, *Advances in silicon carbide. Processing and applications*. 2004 Artech House Inc., ISBN 1-58053-740-5
- [15] E.G. Acheson, Chem. News **68** (1893) 179. Carborundum - U.S. Patent #492767 (1893).
- [16] Lance L. Snead et al., *Handbook of SiC properties for fuel performance modeling*, J. Nucl. Mat. **371** (2007) 329-377
- [17] Ralf Riedel, I-Weoi Chen, *Ceramic Science and Technology. Vol 2 (Materials and Properties)*, WILEY- VCH (2010) ISBN 978-3-527-311569
- [18] Houyem Abderrazak and Emna Selmane Bel Hadj Hmida, *Silicon Carbide: Synthesis and Properties*, Ed.: Rosario Gerhardt, InTech (2011) ISBN: 978-953-307-201-2.
- [19] M. S. El-Eskandarany, K. Sumiyama, K. Suzuki, *Mechanical solid state reaction for synthesis of  $\beta$ -SiC powders*, J. Mater. Res. **10** (1995) 659-66
- [20] N. Hidaka et al., *Hot pressing and mechanical properties of SiC ceramics with polytitanocarbosilane*, J. Ceram. Process. Res. **5** (2004), 331-336
- [21] X.H. Wang et al., *Ultrafast thermal plasma physical vapor deposition of thick SiC films*, Sci. Technol. Adv. Mater. **4** (2003) 159-165
- [22] Roy W. Rice, *Mechanical properties of ceramics and composites. Grain and particle effects*, ISBN: 0-8247-8874
- [23] R. Lässer et al., *Structural materials for DEMO: The EU development, strategy, testing and modeling*, Fus. Eng. Design. **82** (2007) 511-520
- [24] A.R. Raffray et al. *Design and material issues for high performance SiC<sub>f</sub>/SiC-based fusion power cores*, Fus. Eng. Design. **55** (2001) 55-95
- [25] S. Smolentsev, N. B. Morley, and M. Abdou, *Magnetohydrodynamic and thermal issues of the SiC<sub>f</sub>/SiC flow channel insert*, Fusion Sci. Technol. **50** (2006)
- [26] Y. Katoh, S. Kondo, L.L. Snead, *DC electrical conductivity of silicon carbide ceramics and composites for flow channel insert applications*, J. Nucl. Mater. **386-388** (2009) 639-642.
- [27] A. Hasegawa et al., *Critical issues and current status of SiC/SiC composites for fusion*, J. Nucl. Mater. **283-287** (2000) 128-137
- [28] Yury G. Gogotsi , Masahiro Yoshimura, *Low-Temperature Oxidation, Hydrothermal Corrosion, and Their Effects on Properties of SiC (Tyranno) Fibers*, J. Am. Ceram. Soc. **78** (1995) 1439-1450

- [29] T. Tanaka et al., *Electrical insulating performances of SiC materials under gamma-ray irradiation*, J. Plasma Fusion Res. SERIES, Vol. **9** (2010)
- [30] C. Mistrangelo, A. R. Raffray, and the ARIES Team, *MHD Analysis of Dual Coolant Pb-17Li Blanket for ARIES-CSC*, Fusion Sci. Technol. **52** (2007)
- [31] M. E. Sawan, Y. Katoh, L. L. Snead, *Transmutation of silicon carbide in fusion nuclear environment*, J. Nucl. Mater **442** (2013) S370-S375

### Capítulo 3

- [32] D. Hart, *Alumina chemicals: science and technology handbook*. The American Ceramic Society, Inc. Westerville Ohio. ISBN 0-916094-33-2 (1990).
- [33] F. Habashi, *Bayer's Process for Alumina Production; A Historical Perspective*, Bull. Hist. Chem. **17/18** (1995)
- [34] A. Kh. Islamov, E. M. Ibragimova, I. Nuritdinov, *Radiation-optical characteristics of quartz glass and sapphire*, J. Nucl. Mater. **362** (2007) 222-226
- [35] A. Morono, E. R. Hodgson, *Radioluminescence problems for diagnostic windows*, J. Nucl. Mater. **224** (1995) 216-221
- [36] R. Heidinger, F. Königer, *Investigations on advanced ceramics for window applications in radiofrequency heating concepts*, J. Nucl. Mater. **155-157** (1988) 344-347
- [37] E. Serra, *Hydrogen permeation measurements on alumina*, J. Am.Ceram. Soc. **88** (2005) 15-18
- [38] T. Hernandez, P. Martin, E. R. Hodgson, *Mirrors for diagnostic and remote handling applications in ITER. Problems with specifications for commercial mirrors*, Fus. Eng. Design. **82** (2007) 1258-1262
- [39] ITER Final Design Report (2001), G A0 FDR 4 01-06-28 R 0.2
- [40] B. S. Rodchenkov et al., *Neutron irradiation effects on properties of insulator coatings for ITER in-vessel components*, J. Nucl. Mater. **329-333** (2004) 1486-1489
- [41] T. Inoue et al., *Design of neutral beam system for ITER-FEAT*, Fus. Eng. Design. **56-57**, (2001) 517-521



- [42] A. Masiello, *Critical issues of HV dc vacuum and pressurized gas environments for the ITER NB injector*, Fus. Eng. Design. **82** (2007) 819-828
- [43] T. Shikama et al., *Irradiation test of diagnostic components for ITER application in the Japan Materials Testing Reactor*, Nucl. Fusion **43** (2003) 517-521
- [44] Isabel Ribeiro et al., *The remote handling systems for ITER*, Fus. Eng. Design. **86** (2011) 471-477

## Capítulo 4

- [45] O. S. Oen, *Cross Sections for Atomic Displacements in Solids by Fast Electrons*. ORNL 3813 (1965).
- [46] <http://www.srim.org>

## Capítulo 6

- [47] <http://www.ioffe.ru/SVA/NSM/Semicond/SiC/>.
- [48] S. Yu. Davydov, *On the electron affinity of silicon carbide polytypes*, Semiconductors **41** (2007) 696.
- [49] A. Morono et al., *BA materials activities: Radiation induced electrical degradation of HP-SiC*, Fusion Eng. Des. **84** (2009) 1357-1360
- [50] A. Morono, and E. R. Hodgson, *Surface and volume electrical degradation in Wesgo Al995*, J. Nucl. Mater **233-237** (1996) 1299-1303
- [51] G. P. Pells, *Electrical conductivity of alumina in a radiation field at temperatures up to 700 °C*, Rad. Eff., **97** (1986) 39
- [52] E. R. Hodgson, S. Clement, *The effect of iron on the radiation induced conductivity in gamma irradiated MgO*, Radiat. Eff. **97** (1986) 251
- [53] L. L. Snead, *Limits on irradiation-induced thermal conductivity and electrical resistivity in silicon carbide materials*, J. Nucl. Mater. **329-333**, (2004) 524-529
- [54] A.J. Fisher, *Radiation enhanced conduction in insulators: computer modeling*, UKAEA Theoretical Physics Division, Harwell AERE M-3574 (1986).
- [55] E. R. Hodgson, S. Clement, *Dose rate dependence of the RIC in MgO*, J. Nucl. Mater **155-157** (1988) 357-360

- 
- [56] JA BA IFERC Project Report. DEMO R&D Activities: R&D ON SiC/SiC COMPOSITES (T1)IFERC-T1PA02-JA-Del-2 (RT1-02J-004) 2011.
  - [57] R. W. Klaffky et al., *Radiation-Induced Conductivity of  $Al_2O_3$ : Experiment and Theory*, Phys. Rev. B **21** (1980) 3610
  - [58] B. Tsuchiya et al., *Radiation induced changes in electrical conductivity of chemical vapor deposited silicon carbides under fast neutron and gamma-ray irradiations*, Fusion Eng. Des. **86** (2011) 2487-2490
  - [59] A. Morono, E. R. Hodgson, *Radiation induced optical absorption and radioluminescence in electron irradiated  $SiO_2$* , J. Nucl. Mater. **258-263** (1998) 1889-1892
  - [60] A. T. Collins, M. F. Thomaz, M. I. B. Jorge, *Luminescence decay time of the 1.945 eV centre in type Ib diamond*, J. Phys. C: Solid State Phys. **16** (1983) 2177-2181
  - [61] G. Davies, M. F. Hamer, *Optical Studies of the 1.945 eV Vibronic Band in Diamond*, Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences **348** (1976) 285-298
  - [62] T. A. Anderson et al; *Advanced PVT Growth of 2 & 3 Inch Diameter 6H SiC Crystals*, Mat. Sci. Forum, **75** (2004) 457-460.
  - [63] <http://www.ioffe.ru/SVA/NSM/Semicond/SiC/impurities.html>
  - [64] A. Morono, E. R. Hodgson, *On the origin of the  $F^+$  centre radioluminescence in sapphire*, J. Nucl. Mater. **249** (1997) 128-132
  - [65] Rii Hirano et al., *Room-Temperature Photoluminescence Observation of Stacking Faults in 3C-SiC*, Materials Science Forum, **645-648** (2010) 355
  - [66] W. J. Choyke et al., *Low-temperature photoluminescence studies of CVD-grown 3C-SiC on Si*, J. Appl. Phys. **64** (1988) 3163
  - [67] T. Hikosaka et al., *Yellow Photoluminescence of Sintered 6H-SiC Polycrystals*, J. Mater. Sci. Lett. **18** (1999) 237-239
  - [68] E. V. Bogdanova et al., *Formation and study of buried SiC layers with a high content of radiation defects*, Semiconductors **38** (2004) 1176-1178.
  - [69] R. Reitano et al., *Luminescence quenching in 150 keV proton irradiated a-SiC:H*, Nucl. Instr. and Meth. B **148** (1999) 578-582
  - [70] Leonid Berezhinsky et al., *Energy Level Structure of Amorphous Silicon Carbide*, Jpn. J. Appl. Phys. **41** (2002) 4458-4461

- [71] S. W. Lee et al., *Silicon Carbide Defects and Luminescence Centres in Current Heated 6H-SiC*, Semicond. Phys. Quantum Electron. Optoelectron. **13** (2010) 24-29
- [72] R. M. Potter and D. A. Cusano, *Luminescence Efficiency of Silicon Carbide Doped with Boron and Nitrogen*, J. Electrochem. Soc. **114** (1967) 848.
- [73] Chen Z-M et al., *Photoluminescence of polycrystalline SiC sintered from graphite and Si melt*, Chinese Phys. Lett. **17** (2000) 770-772.
- [74] R. R. Hart, H. L. Dunlap, O. J. Marsh, *Disorder produced in SiC by ion bombardment*, Radiat. Eff. Defects Solids **9** (1971) 261-266.
- [75] W.J. Weber, W. Jiang, S. Thevuthasan, *Defect annealing kinetics in irradiated 6H-SiC*, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B **166-167** (2000) 410-414.
- [76] L. L. Snead, Y. Katoh, S. Connery, *Swelling of SiC at intermediate and high irradiation temperatures*, J. Nucl. Mater. **367-370** (2007) 677-684.
- [77] R. A. B. Devine, J. Arndt, *Defect pair creation through ultraviolet radiation in dense amorphous SiO<sub>2</sub>*, Phys. Rev. B **42** (1990) 2617-2620.
- [78] T. M. Levin et al., *Low-energy cathodoluminescence spectroscopy of erbium-doped gallium nitride surfaces*, J. Vac. Sci. Technol. A **17** (1999) 3437.
- [79] A. J. Kenyon, *Recent developments in rare-earth doped materials for optoelectronics*, Prog. Quant. Electron. **26** (2002) 225-284
- [80] L. L. Snead et al., *Amorphization of SiC under ion and neutron irradiation*, Nucl. Instr. and Meth. B **141** (1998) 123-132
- [81] W. J. Weber et al., *Temperature and dose dependence of ion-beam-induced amorphization in  $\alpha$ -SiC*, J. Nucl. Mater. **244** (1997) 258-265
- [82] A. Matsunaga et al., *Radiation-induced amorphization and swelling in ceramics*, J. Nucl. Mater. **179-181** (1991) 457-460
- [83] C. J. McHargue, J. M Williams, *Ion implantation effects in silicon carbide*, Nucl. Instr. and Meth. B, **80-81** (1993) 889
- [84] J. M. Bind, *Phase transformation during hot-pressing of cubic SiC*, Materials Research Bull. **13** (1978) 91-96.
- [85] L. Hønstvet, R. E. Smallman, P. M. Marquis, *A determination of the atomic displacement energy in cubic silicon carbide*, Philos. Mag. A **41** (1980) 201
- [86] I. I. Geiczy, A. A. Nesterov, L. S. Smirnov, *Luminescence of irradiated  $\beta$ -SiC*, Radiat. Eff. **9** (1971) 243

- 
- [87] L. L. Snead, J. C. Hay, *Neutron irradiation induced amorphization of silicon carbide* J. Nucl. Mater. **273** (1999) 2
- [88] N. G. Chechenin et al., *Damage and aluminum distributions in sic during ion implantation and annealing*, Nucl. Inst. Meth B **65** (1992) 341-344
- [89] L. L. Horton et al., *Microstructural characterization of iron ion implantation of silicon carbide*, Nucl. Instrum. Meth B **65** (1992) 345-351
- [90] H. Inui et al., *Electron-irradiation-induced crystalline to amorphous transition in  $\beta$ -SiC single crystals*, Phil. Mag. B **65** (1992) 1
- [91] L. L. Snead, S. J. Zinkle, *Threshold irradiation dose for amorphization of silicon carbide*, MRS Proceedings **439** (1996) Symposium B – Microstructure Evolution During Irradiation
- [92] S. J. Zinkle, L. L. Snead, *Thermophysical and Mechanical Properties of SiC/SiC Composites*, Fusion Materials Semiannual Progress Report DOE/ER-0313/24 (1998).
- [93] L Torpo et al., *Comprehensive ab initio study of properties of monovacancies and antisites in 4H- SiC*, J. Phys. Condens. Matter **13** (2001) 6203-6231
- [94] A. A. Lebedev, *Deep level centers in silicon carbide: A review*. Semiconductors **33**, 2 (1999) 107-130.
- [95] G. Pensl , W. J. Choyke, *Optical and Electrical Characteristics of SiC*, Physica B **185** (1993) 264
- [96] A. O. Evwaraye, S. R. Smith, and W. C. Mitchel, *Shallow levels in n-type 6H-silicon carbide as determined by admittance spectroscopy*, J. Appl. Phys. **75** (1994) 3472
- [97] M. Ikeda, H. Matsunami, T. Tanaka, *Site effect on the impurity levels in 4H, 6H, and 15R SiC*. Phys. Rev. B **22**, 6 (1980), 2842-2854
- [98] H. Kuwabara, S. Yamada, *Free-to-bound transition in  $\beta$ -SiC doped with boron*, Phys. Status Solidi A **30** (1975) 739
- [99] G. A. Lomakina, *Electrical properties of hexagonal SiC with N and B impurities*, Sov. Phys. Solid State **7** (1965) 475
- [100] A. O. Evwaraye et al., *Boron acceptor levels in 6H-SiC bulk samples*. Appl. Phys. Lett. **71**, 9 (1997), 1186-1188.
- [101] A. Morono, E. R. Hodgson, M. Malo. *Radiation Enhanced Deuterium Absorption for Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Macor Ceramics*, Fus. Eng. Design **88** (2013) 2488-2491

- [102] S. J. Zinkle et al., *On the conflicting roles of ionizing radiation in ceramics*, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B **191** (2002) 758-766
- [103] L. W. Hobbs, *Application of Transmission Electron Microscopy to Radiation Damage in Ceramics*, J. Am. Ceram. Soc. **62** (1979) 5-6
- [104] Noboru Ohtani et al., *Impurity incorporation kinetics during modified-Lely growth of SiC*, J. Appl. Phys. **83** (1998) 4487
- [105] E. Sörman et al., *Silicon vacancy related defect in 4H and 6H SiC*. Phys. Rev. B Condens. Matter **61** (2000) 2613-2620
- [106] P. G. Baranov et al., *Silicon vacancy in SiC as a promising quantum system for single-defect and single-photon spectroscopy*, Phys. Rev. B Condens. Matter **83** (2011) 125203

## Capítulo 7

- [107] S. M. González de Vicente, A. Morono, E. R. Hodgson, *Surface Electrical Degradation of Helium Implanted Sapphire*, Fusion Sci. Technol. **56** (2009) 125-128
- [108] N. Kristianpoller et al., *Radiation effects in pure and doped  $Al_2O_3$  crystals*, Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B **141** (1998) 343-346.
- [109] L. E. Baush et al., *Ultraviolet laser excited luminescence of Ti-sapphire*, J. Phys. Condens. Matter **2** (1990) 9919-9925
- [110] M. Gaft, R. Reisfeld, G. Panczer, *Luminescence Spectroscopy of Minerals and Materials*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2005.
- [111] A. Morono, E. R. Hodgson, *Radioluminescence behaviour for electron irradiated KS-4V*, J. Nucl. Mater. **367-370** (2007) 1107-1111.
- [112] M. D. Jones, C. H. B. Mee, *Photoluminescence of calcium oxide cathodes*. J. Appl. Phys. **15** (1964) 561
- [113] T. S. Bessonova y E. M. Akulenok, *Radiation-optical processes in  $\alpha-Al_2O_3$ :Ti:Cr and  $\alpha-Al_2O_3$ :V:Cr crystals*, J. Appl. Spectrosc. **43** (2009) 1037-1040
- [114] A. I. Sudro et al., *SR-excited luminescence of corundum with native defects*, Nucl. Instr. Meth. A **405** (1998) 408
- [115] E. R. Hodgson, *Radiation enhanced electrical breakdown in  $Al_2O_3$ : field effect*, Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B **65** (1992) 298-300

- 
- [116] M. M. R. Howlader et al., *Electrical conductivity of Wesgo AL995 alumina under fast electron irradiation in a high voltage electron microscope*, J. Appl. Phys. **92** (2002) 4
- [117] K. H. Lee and J. H. Crawford Jr., *Luminescence of the F center in sapphire*, Phys. Rev. B **19** (1979) 3217-3221
- [118] D. Pooley, *The saturation of F-centre production in alkali halides under proton irradiation*, Br. J. Appl. Phys. **17** (1966) 855
- [119] J. M. Vail, R. J. Brown, C. K. Ong, *Studies of some activation energies of F and  $F_{\lambda}$ -centres in KCl*, J. Phys. Paris **34** (1973) C9-83
- [120] J. D. Brewer, B. T. Jeffries, G. P. Summers. *Low-temperature fluorescence in sapphire*, Phys. Rev. B **22** (10) (1980) 4900
- [121] L. S. Welch, A. E. Hughes, G. P. Pells, *Polarised luminescence in neutron- and proton-irradiated  $\alpha$ - $Al_2O_3$* , J. Phys. C **13** (1980) 1805.
- [122] B.G. Draeger, G. P. Summers, *Defects in unirradiated  $Al_2O_3$* , Phys. Rev. B **19** (1979) 1172
- [123] D. Evans, M. Stapelbroek, *Optical vibronic absorption spectra in 14.8 MeV neutron damaged sapphire*, Solid State Comm. **33** (1980) 765
- [124] Xinlian Wang et al., *Optical Properties of Nb<sup>+</sup> Ions Implanted Sapphire before and after Annealing*, J. Mater. Sci. Technol. **21** (2005) 871
- [125] E. R. Hodgson, A. Delgado, J. L. Álvarez Rivas, *An apparent radiation induced F-centre diffusion process in NaCl at and above room temperature*, J. Phys. C: solid State Physics, **14** (1981) 337-343
- [126] A. Moroño, E. R. Hodgson, *Enhanced oxygen vacancy aggregation and colloid production in  $Al_2O_3$* , J. Nucl. Mater. **250** (1997) 156-163
- [127] J. Groote, H. R. Weerkamp, *Radiation damage in NaCl: Small particles*, Universidad de Groningen, Holanda, (1990).
- [128] Johannes Seinen, *Radiation damage in NaCl: The process of colloid formation*. Tesis Doctoral Universidad de Groningen, Holanda (1994).
- [129] A. E. Hughes and D. J. Pooley, *A study of hydrogenic centres formed by proton irradiation of alkali halides*, J. Phys. C. **4** (1971) 1963.
- [130] S. J. Zinkle, C. Kinoshita, *Defect production in ceramics*. J. Nucl. Mater. **251** (1997) 200-217



- [131] K. Yasuda et al., *Influence of an electric field on the microstructure evolution of ion-irradiated alumina*, J. Nucl. Mater. **329-333** (2004) 1451-1455
- [132] S. C. Jain, G. D. Sootha, *Electronic conduction in additively colored KCl crystals*, J. Phys. Chem. Solids. **26** (1965) 267
- [133] Alejandro Morono Guadalajara, *Procesos fundamentales asociados al Ried en Alfa- $Al_2O_3$* . Tesis Doctoral Universidad Complutense, Madrid (1996).
- [134] K. Atobe, N. Nishimoto, M. Nakagawa, *Irradiation induced aggregate centers in single crystal  $Al_2O_3$* . Phys. Stat. Sol. (a) **89** (1985) 155-162.
- [135] A. Morono and E. R. Hodgson, *Oxygen interstitial trapping in electron irradiated sapphire*. J. Nucl. Mater. **307-311** (2002) 1246-1249.
- [136] B. D. Evans, M. Stapelbroek, *Optical properties of the  $F^+$  center in crystalline  $Al_2O_3$* , Phys. Rev. B **18** (1978) 7089
- [137] T. V. Perevalov et al., *Oxygen deficiency defects in amorphous  $Al_2O_3$* , J. Appl. Phys. **108** (2010) 013501
- [138] W. Hergert, T. Wriedt (eds.), *Mie Theory 1908–2008* (Universität Bremen, Bremen, 2008)
- [139] W. T. Doyle, A. Agarwal, *Optical Extinction of Metal Spheres*, J. Opt. Soc. Am. **55**, 305-308 (1965)
- [140] U. Kreibig, C. V. Fragstein, *The limitation of electron mean free path in small silver particles*, Z. Physik **224** (1969) 307
- [141] A. E. Hughes and S. C. Jain, *Metal colloids in ionic crystals*, Advances in physics **28** (1979) 717-828
- [142] E. A. Kotomin et al., *Quantum chemical simulations of the optical properties and diffusion of electron centres in MgO crystals*, Mater. Sci. Eng. B **37** (1996) 212
- [143] M. Benítez Guerrero et al., *Alúminas porosas: El método de bio-réplica para la síntesis de alúminas estables de alta superficie específica*, Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio Vol **52**, 6, 251-267
- [144] S. M. Gonzalez et al., *Surface electrical degradation due to ion bombardment of ITER insulators*, J. Nucl. Mater. **386-388** (2009) 1006-1009
- [145] Teng-Shih Shih and Zin-Bou Liu, *Thermally-Formed Oxide on Aluminum and Magnesium*, Mater. Trans., (JIM) **47** (2006) 1347 - 1353

- 
- [146] J. I. Eldridge et al., *Thermal oxidation of single-crystal aluminum at 550°C*, Oxidation of Metals **30** (1988) 301-328
- [147] T. Campbell et al., *Dynamics of oxidation of aluminum nanoclusters using variable charge molecular-dynamics simulations on parallel computers*. Phys. Rev. Lett. **82** (1999) 4866-4869.

## Apéndice I

- [148] G. P. Pells et al., UKAEA Harwell. Culham/EEC Fusion Technology Task MAT-13. Radiation effects in electrically insulating ceramics, AERE R 13222.
- [149] G. P. Pells et al., UKAEA Harwell. Culham/EEC Fusion Technology Task MAT-13. Radiation effects in electrically insulating ceramics, AERE R 11715.
- [150] W. Kesternich, *Search for radiation-induced electrical degradation in ion irradiated sapphire and polycrystalline  $Al_2O_3$* , J. Appl. Phys. **85** (1999) 74
- [151] Roger Stoller, In fusion reactor materials Semiann. Prog. Report for period ending Mar 31. 1990 DOE/ER-0313/8, p. 299



## Radiation effects in ceramic materials for fusion.

### Luminescence as a characterization and diagnostic tool.

#### Introduction

Although studies of both monolithic and reinforced composites of SiC, considered as potential long term reduced activation structural materials as well as possible flow channel inserts in Li-Pb tritium breeding blanket modules for fusion reactors, have been carried out for more than 20 years, satisfactory understanding of the basic radiation damage processes as well as microstructural evolution has not been achieved. In this work, radiation induced volume electrical degradation in silicon carbide has been investigated. The electrical conductivity of three types of SiC has been determined before, after, and during 2 MeV electron irradiation, allowing one to establish real performance for possible future operation. Radioluminescence (RL) complementary studies have been performed, showing the potential of RL for material characterization, as well as microstructural analysis before and after irradiation.

Considerably more information concerning basic radiation damage is available for  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Nevertheless due to its applications in future fusion devices as part of heating and diagnostic systems, not only volume but also surface effects must be considered, where surface electrical and optical degradation that would limit the component function become relevant. This degradation caused by ion bombardment is related to the loss of oxygen from the vacuum insulator surface region due to preferential radiolytic sputtering [1]. At the same time the surface emits light due to ion beam induced luminescence (IBIL), which has been observed to correlate with the surface electrical degradation. This correlation is of interest not only in future fusion devices but also for current radiation testing facilities to remotely monitor the degradation of insulating materials. IBIL and conductivity have been sequentially measured as a function of dose for three types of alumina, correlation between the two aspects described, and IBIL utilized to interpret processes that take place.

## Objective

The aim of this work is twofold: on the one hand to obtain relevant data on material behaviour during irradiation permitting the determination of real operational capabilities, and on the other hand to demonstrate the potential of luminescence for fusion applications not only as a characterization tool but also as a real-time indicator of material performance during irradiation.

## Experimental

Over recent years, the activity in the 'Van de Graaff' electron accelerator installation within the Fusion Materials group at CIEMAT has been mainly dedicated to the investigation of radiation effects on the optical and electrical properties of insulating materials for fusion applications. The high energy electron beam allows the study of ionizing effects and displacement in the volume, while a 60 kV ion implanter is available to examine surface effects due to relatively low energy ion bombardment.

Using the 2 MV Van de Graaff accelerator the samples, mounted on an oven, are irradiated in high vacuum ( $\sim 10^{-6}$  mbar) and at controlled temperatures between  $\sim 10$  °C and 900 °C. Central and guard contacts plus ground electrode on the opposite face deposited onto the samples by sputtering permit volume and surface conductivity to be measured by applying an electric field. RL spectra are registered at the same time from 200 to 900 nm using a monochromator and photomultiplier system heavily shielded due to the high radiation levels during irradiation.

In the Danfysik 60 keV ion implanter samples are likewise irradiated with 45 keV  $\text{He}^+$  ions with a similar heating system that permits controlled temperatures between  $\sim 10$  °C and 650 °C. Irradiations are made in high vacuum ( $6 \cdot 10^{-6}$  mbar). The development of an optical system, which consists of a set of lenses and optical fibre connected to a spectrometer equipped with a CCD image sensor (range from 200 to 1100 nm) is fully described in this work, together with the difficulties overcome concerning extremely low sample surface electrical conductivity, low luminescence intensity, and ion beam stability. Luminescence spectra are taken during short implantations ( $\sim 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup>) and the surface electrical conductivity is measured after each irradiation step by applying a voltage between two electrodes sputtered onto the samples.

## Results I

Within the EU-Japan Broader Approach (BA) materials activities, the Fusion Materials group at CIEMAT is carrying out basic characterization of silicon carbide. For the present work, bulk and surface electrical conductivity before, during, and after irradiation have been studied for three types of silicon carbide (Hot pressed; HP, Reaction bonded; RB and CVD SiC). Irradiations have been carried out mainly at 450 °C, within the expected range of temperatures for future potential applications, at a dose rate of  $\sim 7\text{ kGy/s}$  up to 420 MGy ( $\sim 6\cdot 10^{-5}$  dpa). Comparison of the results with dose are made at 20 °C. For HP SiC, the material showing the highest susceptibility to radiation, the studies have been extended to temperatures between 290 °C and 900 °C. The conductivity was also recorded during each heating cycle to allow activation energy analysis.

The three types of SiC showed varied initial conductivity values and completely different behaviour with irradiation time (dose) at 450 °C. HP and RB SiC initial volume conductivities at 20 °C are 0.25 and 1.4 S/m respectively, while the superior quality CVD SiC shows a value orders of magnitude lower ( $5\cdot 10^{-6}$  S/m). HP SiC bulk conductivity following each irradiation step exponentially decreases with dose with no indication of saturation, being reduced by a factor 6 following 420 MGy. RB SiC material showed an initial rapid increase (20 %) in electrical conductivity below 100 MGy and a posterior slight decrease of about 3 % by 420 MGy. However, this initial conductivity increase for the very low resistance RB material (7  $\Omega$ ) is believed to correspond to an initial small decrease in the electrode contact resistances, hence RB SiC could be considered to show a similar behaviour, although to a lesser extent, to HP SiC. In contrast the CVD SiC conductivity initially increases by a factor 2, and then remains almost constant up to 420 MGy.

For irradiations between 290 and 650 °C the radiation damage in HP SiC did not exhibit any noticeable temperature dependence, but for higher temperatures the rate of change decreases, according with partial damage recovery during irradiation.

During these studies, two different batches (B1 and B2) of commercially available HP SiC supplied by the same company have been examined. Nominally the same material, the two batches have shown significant differences with more than one order of magnitude lower initial conductivity in the case of B2. However, the behaviour with dose has been shown to be the same.

Radiation induced conductivity (RIC) has been detected for CVD SiC, effect that adds to a continuous base conductivity increase with dose at 450 °C. From the well known expression [2]  $\sigma = \sigma_0 + KR^\delta$ , the following values have been obtained;  $K = 4 \cdot 10^{-8} \text{ S.m}^{-1}/\text{Gy.s}^{-1}$  and an exponential parameter of  $\delta = 1.7$ . This high dose rate dependence will have to be taken into account together with base conductivity ( $\sigma_0$ ) evolution, although not for ITER or DEMO but surely for future fusion power plants where ionizing doses above 450 GGy are expected and therefore SiC conductivity could exceed the established threshold of 100 S/m [3].

In order to further develop and understand the different results obtained for the behaviour of the three types of SiC, complementary studies have been carried out. For that purpose, RL characterization as well as microstructural analysis before and after irradiation (XRD, SEM-EDX and TEM) have been carried out:

Samples have been irradiated with 1.8 MeV electrons and RL spectra measured at 75 and 375 Gy/s,  $\leq 40$  °C. To obtain data as a function of dose up to about 200 MGy, the dose rate was increased to 5.4 kGy/s, with the sample temperature increasing to about 100 °C. At this high dose rate RL was monitored at a fixed wavelength. At fixed intervals the dose rate was decreased to 75 and 375 Gy/s to obtain full RL emission spectra. In addition to HP, RB, and CVD-SiC, a fourth material (PVD-SiC) has been included in order to help interpret the results.

All four materials exhibit band-like radioluminescence. Common bands have been identified for all of them, the positions coinciding with B and N related centres according to data found in the literature [4]. Although luminescent efficiency or temperature effect varies depending on the type of SiC, the general behaviour consists of an intensity decrease in the emission spectra with irradiation time.

HP SiC samples from different batches show different initial emission intensities and conductivities, but identical evolution with dose. RL from samples previously irradiated at 7 kGy/s up to 420 MGy at 290, 450, 650, and 800 °C to study electrical conductivity, was also measured. Comparing with 'as received' initial spectra, the luminescence intensity decrease for the high dose samples irradiated from 290 to 650 °C are very similar. However for the sample irradiated at 800 °C the reduction in RL is minimum, in agreement with conductivity results, also showing a minimum change at this high temperature.

The most relevant changes in material microstructure have been detected for HP SiC B1 irradiated at 450 °C. XRD analysis for the irradiated material shows a decrease by almost two orders of magnitude of the characteristic 6H diffraction lines, indicating serious loss of crystallinity, in agreement with the TEM results which show a total loss of crystal structure. The XRD lines decrease but lack of the expected broadening suggests a non-uniform loss of crystallinity consistent with local amorphization. By means of AFM small areas with different elastic modulus associated with higher elevation zones have been detected, which could correspond to the amorphized regions. Amorphization under the same conditions of dose rate and temperature is not general for all the materials, only being clearly observed in HP B1 for which an excess of free C in the form of both graphite and diamond has been detected in XRD analysis. It is suggested that an unbalanced stoichiometry with a higher proportion of C could be the starting point for crystallinity loss. Amorphization in SiC, observed under certain circumstances [5], is of the utmost importance for fusion applications since it can be the origin of general physical and mechanical property alterations.

Activation energy analysis performed for the HP (B1 and B2) electrical conductivities gave the same components for both batches, with different associated pre-exponential parameter. This indicates the same type of defects in different quantities, hence accounting for the conductivity value differences. These defects have been found in the literature to be related to N and B, impurities which were also associated to the main RL bands common for all materials, and their contribution to conductivity decrease with dose, just like luminescence emission reduction. For HP SiC (99 % purity), conductivity evolution with dose has been related with radiation induced changes in the originally present impurities. N diffusion and bubble formation has been suggested as a possible origin of conductivity changes, incipient amorphization and luminescence efficiency reduction. No activation energy analysis was made for RB SiC, the material which shows the highest electrical conductivity and for which difficulties were encountered to obtain data as a function of temperature. However a similar but less pronounced process could be assumed for this similar quality material. The same analysis for CVD SiC also shows a small contribution of N-attributed activation energy, which rapidly disappears with irradiation dose. Dominant defects for CVD however increase their number on irradiation, most probably linked to new defects (vacancies) introduced by irradiation for this high purity (99.995 %) material.

For HP SiC, the material which has been more extensively studied, a correlation has been found between RL and conductivity, highlighting the possible use of RL as a characterization tool.

## Results II

Results for 3 types of polycrystalline  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Vitox 999, Deranox 995 and Wesgo 995 commercial aluminas) and high purity sapphire, measuring electrical surface conductivity and light emission as a function of  $\text{He}^+$  irradiation dose at  $6 \cdot 10^{12}$  ions/ $\text{cm}^2/\text{s}$  ( $\sim 200$  kGy/s) and temperatures between 20 and 200 °C are reported.

IBIL spectra for all three materials show three common well known bands [6-7] at 3 eV (F centre), 3.8 eV ( $\text{F}^+$  centre) and 1.78 eV ( $\text{Cr}^{3+}$  band). Additional impurity related bands are observed for Wesgo and Deranox.

With irradiation time, the  $\text{F}^+$  centre emission first rapidly increases, reaching a maximum, and then slowly decreases with an indication of saturation. The F centre shows the same behaviour, reaching a maximum at lower dose than the  $\text{F}^+$ , then decreasing to almost zero. The increase of both F and  $\text{F}^+$  correspond to new oxygen vacancy production, whereas following decrease must be mainly related to the charge transfer processes, vacancy aggregation, and Al colloid formation. IBIL spectra fitting shows the presence of an additional band between the F and  $\text{F}^+$  bands, at about 3.4 eV related with the  $\text{F}_2^+$  centre emission [8], consistent with oxygen vacancy aggregation.

Surface electrical conductivity increases at the onset of irradiation, then decreases slightly up to  $\sim 5 \cdot 10^{15}$  ion/ $\text{cm}^2$ . These changes occur on a very short time scale, and the stages coincide with the observed behaviour of the F and  $\text{F}^+$  bands. Conductivity at this low dose is proportional to oxygen vacancy (F,  $\text{F}^+$ ) centres.

With dose conductivity finally begins to increase, reaching unacceptable levels for reactor operation. A reduction of about 60 % of the maximum  $\text{F}^+$  intensity has been observed to be an evident precursor to this high conductivity increase, indicating a clear correlation between luminescence and surface electrical degradation.

For the transparent sapphire, optical absorption has been measured. In the early stage of irradiation ( $< 2 \cdot 10^{14}$  ions/ $\text{cm}^2$ ) absorption bands due to F,  $\text{F}^+$ , and  $\text{F}_2$  centres are observed, in agreement with the IBIL observations. At higher dose a weak F band and an almost featureless broad absorption, which has been related with colloids [9], are observed.

For all four materials, surface electrical conductivity degradation can be related with  $F$  and  $F^+$  evolution with irradiation time. At low dose, when variable amount of present impurities may play a role in the vacancy creation and/or charge transfer processes, the  $F^+/F$  rate is characteristic for each material. At higher doses however, the general damage evolution is common for the four aluminas, with no clear dependence of irradiation temperature between 20 and 400 °C.

In view of the potential seriousness of the surface electrical degradation, the possible recovery after irradiation by different thermal cycles in air or vacuum has been assessed. Thermal treatments have been considered up to 450 °C in order to explore *in situ* recovery at feasible temperatures within a fusion device, although activation energies for some of the defects involved exceed this temperature [10]. First results demonstrate that recovery of the surface electrical properties can be accomplished by heating in air at temperatures below 400 °C, while the degree of total recovery may be measured by means of the luminescence recovery.

This constitutes a confirmation of the oxygen role in the degradation process, and shows the potential of luminescence not only as a support tool for basic investigation, but also as a method for material characterization and to remotely monitor insulating material degradation.

## Conclusions

The operating conditions for insulating materials in fusion power reactors will be extremely severe. Those selected, while known to be highly susceptible to radiation, will need to withstand the high radiation levels without suffering excessive deterioration of their capabilities.

In this doctoral thesis, some key properties of SiC and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> are studied under irradiation. Radiation induced electrical degradation for SiC was examined for 2 MeV electron irradiation, which permits analysis of the whole volume. The most relevant feature of these experiments is the possibility of collecting data during irradiation, and so providing information as close as possible to the real behaviour of material in future fusion devices. SiC is known to exhibit very different properties depending on the polytype [11], and as has been shown, depending on the fabrication process and conditions. Due to the different results found for each type

of SiC, it is not possible to establish a damage model from the present data. However, it has been shown that amorphization and changes in volume electrical conductivity which could affect material performance, take place even at moderate dose and relatively low temperature. Surface electrical conductivity and IBIL have been measured for  $\text{Al}_2\text{O}_3$  as a function of irradiation time at different temperatures. Results have shown the importance of oxygen vacancy aggregation and aluminium colloid formation in the different stages of electrical degradation.

The results on SiC and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  demonstrate the potential of luminescence as a simple characterization tool for material quality assessment, and as a method to monitor the onset of insulator degradation, not only in ITER and future fusion devices, but also in present material test reactor experiments.

## Bibliography

- [1] S. M. González de Vicente, A. Morono, E. R. Hodgson, Surface Electrical Degradation of Helium Implanted *Sapphire*, *Fusion Sci. Technol.* 56 (2009) 125-128
- [2] E.R. Hodgson, S. Clement, The effect of iron on the radiation induced conductivity in gamma irradiated MgO, *Radiat. Eff.* 97 (1986) 251
- [3] T.Tanaka et al., Electrical insulating performances of SiC materials under gamma-ray irradiation, *J. Plasma Fusion Res. SERIES*, Vol. 9 (2010)
- [4] T. Hikosaka et al., Yellow Photoluminescence of Sintered 6H-SiC Polycrystals, *J. Mater. Sci. Lett.* 18 (1999) 237-239
- [5] L.L. Snead et al., Amorphization of SiC under ion and neutron irradiation, *Nucl. Instr. and Meth. B* 141 (1998) 123-132
- [6] N. Kristianpoller et al., Radiation effects in pure and doped  $\text{Al}_2\text{O}_3$  crystals, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* 141 (1998) 343-346.
- [7] K. H. Lee and J. H. Crawford, Jr., Luminescence of the F center in sapphire, *Phys. Rev. B* 19 (1979) 3217-3221
- [8] Xinlian Wang et al., Optical Properties of Nb<sup>+</sup> Ions Implanted Sapphire before and after Annealing, *J. Mater. Sci. Technol.*, 21 (2005) 871
- [9] A. Morono, E.R. Hodgson, Enhanced oxygen vacancy aggregation and colloid production in  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , *J. Nucl. Mater.* 250 (1997) 156-163
- [10] E. A. Kotomin et al., Quantum chemical simulations of the optical properties and diffusion of electron centres in MgO crystals, *Mater. Sci. Eng. B* 37 (1996) 212
- [11] Lance L. Snead et al., Handbook of SiC properties for fuel performance modeling, *J. Nucl. Mat.* 371 (2007) 329-3



**-- Listado de siglas y acrónimos --**

(Acronyms)

<b>AFM</b>	- <i>Atomic Force Microscope</i> - (Microscopio de fuerzas atómicas)
<b>CIEMAT</b>	- Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas -
<b>CVD</b>	- <i>Chemical Vapor Deposition</i> - (Deposición química de vapor)
<b>CVI</b>	- <i>Chemical Vapor Infiltration</i> - (Infiltración química de vapor)
<b>DEMO</b>	- <i>DEMONstration</i> Power Plant - (Central energética de demostración)
<b>dpa</b>	- <i>Displacement per atom</i> - (Desplazamiento por átomo)
<b>EDX</b>	- <i>Energy-dispersive X-ray spectroscopy</i> - (Espectroscopía de energía dispersiva)
<b>EFG</b>	- <i>Edge defined Film fed Growth</i> - (Crecimiento por alimentación laminar con perfil definido)
<b>ENEA</b>	- <i>Ente Nazionale per l'Energia Atomica</i> - (Agencia italiana para la energía atómica)
<b>FCI</b>	- <i>Flow Channel Inserts</i> - (Canales de inserción)
<b>HP</b>	- <i>Hot Pressing</i> - (Prensado en caliente)
<b>IL</b>	- Ionoluminiscencia - (Luminiscencia inducida por haz de iones)
<b>IMR</b>	- <i>Institute of Materials Research</i> - (Instituto de Investigación de Materiales, Universidad de Sendai, Japón)
<b>ITER</b>	- <i>International Thermonuclear Experimental Reactor</i> - (Reactor termonuclear experimental internacional)
<b>MI-cable</b>	- <i>Mineral Insulating cable</i> - (Cable de aislamiento mineral)
<b>OD</b>	- <i>Optical density</i> - (Densidad óptica)
<b>PID</b>	- control Proporcional Integrativo Derivativo -
<b>PIP</b>	- <i>Polymer Infiltration and Pyrolysis</i> - (Infiltración y pirólisis de polímeros)
<b>PVD</b>	- <i>Physical Vapor Deposition</i> - (Deposición física de vapor)
<b>RB</b>	- <i>Reaction bonding</i> - (Soldadura por reacción)
<b>RED</b>	- <i>Radiation Enhanced Diffusion</i> - (Difusión inducida por radiación)
<b>RF</b>	- Radiofrecuencia -
<b>RIC</b>	- <i>Radiation Induced Conductivity</i> - (Conductividad inducida por radiación)
<b>RIED</b>	- <i>Radiation Induced Electrical Degradation</i> - (Degradación eléctrica inducida por radiación)
<b>RL</b>	- Radioluminiscencia - (Luminiscencia inducida por radiación)
<b>R.T.</b>	- <i>Room temperature</i> - (Temperatura ambiente)
<b>SEM</b>	- <i>Scanning electron microscope</i> - (Microscopio electrónico de barrido)
<b>SRIM</b>	- <i>Stopping and Range of Ions in Matter</i> - (Programa de simulación de la interacción de iones con la materia)
<b>TEM</b>	- <i>Transmission electron microscope</i> - (Microscopio electrónico de transmisión)
<b>u.m.a.</b>	- unidad de masa atómica-
<b>XRD</b>	- <i>X ray diffraction</i> - Difracción de rayos X

